

SÉRIE A, n° 266
N° D'ORDRE : 290

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Simone DELAUNEY-AUVRAY

Pharmacien
Ex-interne des Hôpitaux de Paris
Licenciée ès sciences

1^{re} THÈSE. — Recherches sur la Réduction des Sucres par les Amalgames

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le _____, devant la Commission d'examen

Président : M. G. BERTRAND

Examineurs : { M. P. PORTIER
M^{me} RAMART-LUCAS

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1933

SÉRIE A, n° 266
N° D'ORDRE : 290

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Simone DELAUNEY-AUVRAY

Pharmacien
Ex-interne des Hôpitaux de Paris
Licenciée ès sciences

1^{re} THÈSE. — Recherches sur la Réduction des Sucres par les Amalgames.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le _____, devant la Commission d'examen

Président : M. G. BERTRAND

Examineurs : { M. P. PORTIER
 { M^{me} RAMART-LUCAS

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires

H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
EMILE PICARD.
RÉMY PERRIER.
LÉON BRILLOUIN.
A. DERREIMS.

Professeurs ...

E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET.....	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT.....	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ.....	Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND..	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
M. CAULERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
G. URBAIN.....	Chimie générale.
Emile BOREL.....	Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS.....	Aviation.
Jean PERRIN.....	Chimie physique.
H. ABRAHAM.....	Physique.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
E. VESSIOT.....	Théorie des fonctions et théorie des transformat.
A. COTTON.....	Physique.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FAURY.....	Physique.
Charles PEREZ.....	Zoologie.
Léon BERTRAND.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
P.-A. DANGEARD.....	Botanique.
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
Paul MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
O. DUBOSCQ.....	Biologie maritime.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
G. JULIA.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
L. LUTAUD.....	Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH.....	Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale.
V. AUGER.....	Chimie appliquée.
H. HENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.
E. ESCLANGON.....	Astronomie.
L. BLARINGHEM.....	Botanique.
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.
A. DENJOY.....	Mathématiques générales.
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
A. GUILLIERMOND.....	Botanique (P. C. N.).
H. BÉGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.
De BROGLIE.....	Théories physiques.
G. RIBAUD.....	Hautes températures.

E. PÉCHARD.....	Chimie (Enst P. C. N.).	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
A. GUILLET.....	Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS.	Chimie organique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
A. MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
G. BRUHAT.....	Physique.	P. JOB.....	Chimie générale.
E. DARMOIS.....	Physique.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
A. DEBIERNE.....	Radioactivité.	PRENANT.....	Zoologie.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	VILLEY.....	Mécan. physique et expérimentale.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.		
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.	BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
H. MOUTON.....	Chimie physique.	COMBES.....	Sciences nat. (P. C. N.).
F. PICARD.....	Zoologie (Évol. des êtres organisés).	GARNIER.....	Mécanique rationnelle.
		PÉRES.....	Mécanique des fluides.
ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).
M. FRÉCHET.....	Calcul des Probabil. et Physiques mathémat.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
		TOUSSAINT.....	Techn. Aéronautique.
FOCH.....	Méc. expér. des fluides.	M. CURIE.....	Physique (P. C. N.).

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire... D. TOMBECK.



A MES CHERS PARENTS

A MONSIEUR LE DOCTEUR E. ROUX

Membre de l'Institut

Membre de l'Académie de Médecine et de l'Académie d'Agriculture

Directeur de l'Institut Pasteur

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GABRIEL BERTRAND

Membre de l'Institut

Membre de l'Académie de Médecine et de l'Académie d'Agriculture

Professeur à la Faculté des Sciences

Chef de service à l'Institut Pasteur

Hommage de reconnaissance.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR M. JAVILLIER

Professeur au Conservatoire national des Arts et Métiers
et à la Faculté des Sciences

Témoignage de gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES SUR LA RÉDUCTION DES SUCRES PAR LES AMAGALMES

INTRODUCTION

Le terme de réduction englobe toute une série de réactions qui, si elles ont pour but général la fixation d'hydrogène, soit simplement, soit en remplacement d'autres éléments, sur une ou plusieurs molécules, sont cependant très diverses en leur façon d'être.

Il serait tout à fait fastidieux d'énumérer les réducteurs qui de longue date ont fait leurs preuves en chimie organique ; la liste en serait fort longue. Suivant la réaction de milieu, la substance à transformer, leur nature change, ce sont tantôt des acides, des métaux, ou des sels.

Dans la chimie des oses qui nous intéresse particulièrement, le réducteur communément employé est l'amalgame de sodium. Mais, si quelques auteurs se sont préoccupés des combinaisons du mercure avec d'autres métaux, tels que l'aluminium, le calcium, le magnésium, et ont étudié leurs propriétés en ce sens, nous n'avons trouvé dans la littérature chimique aucun fait mentionnant l'action réductrice exercée par les amalgames triples.

Ce travail qui fait l'objet de notre thèse, fort intéressant par les résultats variés qu'il nous a permis d'obtenir, nous a été suggéré par notre maître, M. Gabriel Bertrand. Il peut être considéré comme une suite de recherches sur les infiniments petits : c'est, en effet, à des doses variant de 0,5 ‰ à 5 ‰ que nous avons introduit un troisième élément dans tous les amalgames.

Tous nos essais, afin d'être comparables en leurs résultats, ont été effectués sur un même glucide, en l'espèce, le galactose qui par hydrogénation, fournit de la dulcité. Cette matière première a été préparée au Laboratoire par nos soins selon la méthode de M. Gabriel Bertrand.

Le travail que nous exposons dans cette thèse est divisé en 4 parties :

La première consiste en une étude historique des amalgames. Passant en revue les diverses étapes parcourues par les chimistes depuis les débuts des procédés d'amalgamation, nous indiquons les nombreux modes de préparation, nous attachant plus particulièrement aux combinaisons avec le sodium et le potassium, amalgames dont l'étude fut d'abord poursuivie. En même temps, nous donnons un aperçu des méthodes de purification du mercure, lequel doit nécessairement être soumis à cette opération avant d'entrer en réaction, la présence de métaux étrangers jouant fréquemment un rôle important dans les recherches entreprises. Nous indiquons aussi quelques applications relevant du domaine scientifique ou industriel.

La deuxième partie traite de la réduction en chimie organique. Dans ce chapitre nous exposons brièvement les méthodes générales de réduction pour nous attacher plus spécialement à l'hydrogénation des sucres, en particulier à celle du galactose par les amalgames, objet de notre travail. Après une courte étude de ce glucide, nous indiquons la technique à suivre pour sa transformation en dulcité.

La troisième partie est consacrée aux détails de nos recherches sur les réductions par les amalgames bi-métalliques, cette série comprend : Na — K — Ca — Al.

L'on verra que malgré de nombreux essais et l'existence de travaux antérieurs, nous n'avons pu obtenir de résultats avec les deux derniers métaux cités.

La quatrième partie comprend l'étude des réductions

par les amalgames trimétalliques. Onze éléments, soit :
Pb — Zn — Sn — Bi — Sb — Mg — Cu — Cd — Ag — Fe — Ni
furent successivement combinés au mercure et au sodium.

Nous exposons ces essais dans l'ordre même où nous les avons effectués ; dans chaque série, de 6 à 10 expériences furent nécessaires pour établir la courbe de rendement. Nous donnons la méthode générale de préparation de ces amalgames ; certains métaux comme le fer ou le nickel ne s'amalgament pas par contact direct avec le mercure ; nous indiquons pour ceux-ci le processus convenable.

Nous avons été assez heureux pour constater au cours de cet intéressant travail des variations importantes dans le rendement en dulcite. Comme nous le remarquerons plus loin, il est curieux de noter l'influence que peut avoir un métal combiné en proportions infimes à l'amalgame de sodium sur l'hydrogénation des glucides.

Nous avons poursuivi ces recherches à l'Institut Pasteur, au Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de M. le professeur G. Bertrand. Qu'il nous soit permis de remercier ici ce maître éminent des précieux conseils qu'il nous a toujours prodigués et grâce auxquels nous avons pu mener à bien ce travail. Avant de quitter son laboratoire, nous tenons à lui exprimer notre profonde reconnaissance pour le bienveillant accueil et l'intérêt qu'il nous a témoignés pendant les nombreuses années que nous y avons passées.

Exposé historique et Étude critique des faits antérieurs

I. — LES AMALGAMES

CHAPITRE PREMIER

L'AMALGAMATION ET LES PREMIERS AMALGAMES FORMÉS

Le mercure se combine avec un grand nombre de métaux pour former des alliages qui portent le nom générique d' « amalgames ». Dans ceux-ci il y a souvent coexistence d'un mélange de combinaisons véritables avec une dissolution du métal dans le mercure.

La dénomination d'amalgame provient des écrits de saint Thomas d'Aquin, au ^{xiii}^e siècle ; c'est une corruption du mot *μαλαγμα* (qui amollit) (Kopp).

Par définition, l'amalgamation est l'opération, qui usitée dans l'extraction de l'or et de l'argent, a pour but de séparer le métal pur de sa gangue. On réalise un amalgame par l'union avec le mercure ; il suffit de distiller ce dernier pour obtenir le métal cherché.

Hoefel, dans son *Histoire de la Chimie* parue en 1850, nous indique que l'origine de l'amalgamation remonte au

viii^e siècle. C'est en effet, à cette époque, que Geber, esprit cultivé et auteur de 500 volumes en langue latine sur les sciences, écrivait ce qui suit :

« Le mercure se rencontre dans les entrailles de la terre. Il n'adhère pas aux surfaces sur lesquelles il coule rapidement. Les métaux auxquels il adhère le mieux sont : le plomb, l'étain, l'or. Il s'amalgame également avec l'argent et très difficilement avec le cuivre. Quant au fer, il n'y adhère que par un artifice qui est un grand secret de l'art. »

Il semble donc résulter de ce passage, que Geber connaissait le moyen d'amalgamer le fer qui fut au xviii^e siècle indiqué par Vogel (112).

Puis, au xvi^e siècle, un Espagnol, nommé Bartolomé de Médina, découvrit l'emploi de l'amalgamation pour l'extraction de l'argent de ses minerais : « La boue d'argent est mélangée au sel ; le magistral et le mercure sont ajoutés successivement. Les quantités de mercure sont additionnées à quelques jours d'intervalles ; on recommence l'opération, chaque fois que l'amalgame est devenu solide. On lave ensuite le minerai et on distille l'amalgame » (18).

En 1561, Carlos Corso de Sera recommanda le traitement par le fer ; il préconise l'emploi de ce métal pour diminuer la consommation de minerai ; car, ainsi que le signale Hoefler (50), les mines d'argent du Pérou ont nécessité des quantités prodigieuses de mercure, depuis l'adoption du procédé d'amalgamation qui offrait de grands inconvénients (perte considérable de mercure). A cette époque, celui qui travaillait le mieux, consommait le double de mercure de ce qu'il extrayait d'argent.

En 1773, Sage (93) publia ses *Observations sur les cristallisations de substances métalliques par l'intermède du mercure*.

Il définit l'amalgame : une dissolution de substances métalliques par le moyen du mercure qui pénètre et dissout les unes, sans qu'elles aient été échauffées, et ne peut s'unir aux autres que lorsqu'elles ont été fondues. Le métal cristallise à la faveur du mercure retenu suivant des formes

régulières et propres à chacun d'eux. Il fait part de sa méthode générale de préparation qui lui permit d'obtenir des amalgames avec les métaux ci-dessous :

Ag — Pb — Or — Bi — Zn — Cu — Pt — As — Sb.

Il triturerait les deux éléments dans un mortier, puis introduisait le mélange dans une cornue de verre qu'il exposait plusieurs heures à la forte chaleur d'un bain de sable. Au bout d'un temps plus ou moins long, il trouvait des cristaux d'amalgame surnageant le mercure en excès. Le fer et le cobalt résistèrent à tous ses essais.

Ce n'est qu'au début du siècle dernier que les chimistes commencèrent à étudier les amalgames proprement dits, leurs modes d'obtention, les métaux susceptibles de se combiner au mercure, les propriétés nouvelles, les améliorations possibles dans le domaine de la science ou de l'industrie.

En 1809, Davy (30) dans les *Transactions Philosophiques* conte comment il obtint un amalgame de potassium au cours de recherches électro-chimiques sur la décomposition des terres :

« J'avais trouvé dans mes recherches sur le potassium que lorsqu'un mélange de potasse et des oxydes de mercure d'étain ou de plomb, était électrisé dans la chaîne voltaïque, la décomposition était très rapide, et que l'on obtenait un amalgame ou alliage de potassium. L'appareil électrique consistait en une batterie voltaïque de 500 paires de doubles plaques de six pouces carrés, les fils de communication étaient en platine et avaient environ $\frac{1}{40}$ de pouce en diamètre ; la chaleur produite alors était si forte qu'elle brûlait à la fois le mercure et la base de l'amalgame au moment de sa formation.

Je fus averti pendant ce temps, que Berzélius avait réussi à décomposer la baryte et la chaux en les électrisant négativement en contact avec le mercure, et que de cette manière il avait obtenu les amalgames des métaux de ces deux terres.

J'ai répété les expériences sur la strontiane et la chaux avec un parfait succès. Mais avec la magnésie je ne pus, dans les premiers essais, me procurer d'amalgame. J'ai trouvé ensuite que tous ces amalgames se conservaient sous le naphte pendant un temps considérable. »

C'est ainsi que par l'électricité, Davy travaillant sur les terres, isola d'abord quelques amalgames alcalins.

Mais, c'est à Gay-Lussac et Thénard, en 1811, que revient l'honneur de la première fabrication, par combinaison directe, de l'amalgame de sodium, qui devait par la suite être utilisé par de nombreux chimistes. Voici d'ailleurs, indiquées par l'auteur, les méthodes suivant lesquelles furent formés les premiers amalgames de potassium et de sodium (43).

**RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES FAITES A L'OCCASION
DE LA GRANDE BATTERIE VOLTAÏQUE DONNÉE PAR
S. M. I. R. A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE : (45)**

1^o. — Potassium : « Le potassium forme aisément des alliages avec les métaux qui sont très fusibles. Ces alliages peuvent se faire dans le gaz azote sur le mercure, au moyen d'une petite cloche de verre recourbée. On la remplit de gaz azote, on la renverse en tenant le doigt dessus, on y jette promptement les métaux à allier, on la plonge dans le mercure, on en chauffe la partie courbe avec une lampe à esprit de vin et des charbons rouges, s'il est besoin, et bientôt l'opération est terminée.

Premier alliage de potassium et de mercure :

Potassium : 1 mesure M ou 0,0212 gr.

Mercure : 3 gr. 069.

Deuxième alliage de potassium et de mercure :

Potassium : 2 mesures M ou 0,0424 gr.

Mercure : 3 gr. 069.

Troisième alliage de potassium et de mercure :

Potassium : 3 mesures M ou 0,0636.

Mercure : 3. gr 138.

Ces divers alliages sont, le premier liquide et les autres solides à la température ordinaire ; ils se font tous avec grand dégagement de chaleur, mais sans dégagement de lumière, et sont facilement cristallisables. Ils peuvent aussi se faire à froid, lorsque le potassium n'est point couvert d'huile ou lorsque la surface n'en est point oxydée ; alors on voit combien est grande la chaleur qui se dégage au moment de leur formation. Vingt fois nous avons été témoin de la formation spontanée de ces alliages en laissant tomber quelques parcelles de potassium dans la cuve à mercure ; à peine le contact avait-il eu lieu que ces parcelles s'agitaient en tous sens, allaient et venaient très rapidement et finissaient par disparaître. »

2°. — Sodium : « Le sodium se combine facilement avec les métaux les plus fusibles : il en résulte des alliages qui ont un grand nombre de propriétés communes avec ceux du potassium. Tous ont lieu avec un plus ou moins grand dégagement de chaleur et de lumière.

Premier alliage de sodium et de mercure :

Sodium : 1 mesure M ou 0,0238 gr.

Mercure : 3 gr. 069.

Deuxième alliage de sodium et de mercure :

Sodium : 2 mesures M ou 0,0476 gr.

Mercure : 3 gr. 069.

Troisième alliage de sodium et de mercure :

Sodium : 3 mesures M ou 0,0714 gr.

Mercure : 6 gr. 136.

Ces alliages sont sapides ; le premier reste liquide, mais les deux autres cristallisent au refroidissement ; dans le

dernier, on distingue beaucoup de petits cristaux grenus. Ils se décomposent à l'air, avec absorption d'oxygène et perte de leur éclat, et au rouge avec volatilisation du mercure. Ils font une vive effervescence avec l'eau, une extrêmement vive avec les acides, et se transforment dans ces trois cas en soude et mercure.

Note de l'auteur : « c'est à M. Davy qu'on doit la connaissance de la propriété qu'ont le potassium et le sodium de se combiner aux métaux. Son travail à cet égard a donc précédé le nôtre qui diffère surtout du sien en ce qu'il est beaucoup plus étendu ».

Un peu plus tard, en 1829, Serullas publie quelques observations sur les phénomènes consécutifs à l'amalgamation du potassium et du sodium (101).

« Si l'on met du potassium sur un bain de mercure, on voit les fragments rester d'abord immobiles, puis prendre, en s'amalgamant, un mouvement qui s'accroît progressivement au point de devenir très rapide et giratoire. Ce mouvement dépend de l'absorption et de la décomposition de l'humidité atmosphérique par le métal, d'où résulte une émission d'hydrogène qui imprime ce mouvement ; en effet, lorsqu'on place du potassium avec du mercure sous une cloche renfermant de l'air sec, l'amalgamation s'opère tranquillement.

Si d'un autre côté on projette vivement sur du mercure une parcelle de sodium, elle est lancée avec violence hors du bain, donnant lieu à une petite explosion accompagnée de chaleur et de lumière, résultat prévu d'après l'observation de Gay-Lussac et de Thénard, qui, en préparant pour la première fois l'amalgame de sodium, ont vu l'amalgamation s'effectuer avec chaleur et lumière. Ainsi les caractéristiques distinctives du sodium et du potassium vis-à-vis du mercure sont, que le premier s'unit au mercure avec chaleur et lumière et l'autre avec chaleur seulement ».

Puis peu à peu le nombre des chimistes s'intéressant à la question augmente ; les uns étudient la perméabilité des métaux par le mercure, d'autres cherchent des applications

pratiques ou industrielles ; les connaissances sur les amalgames deviennent plus étendues, mais l'explication scientifique de la nature de ceux-ci reste toujours assez imprécise.

Pour ne citer que quelques-uns des savants parmi ceux qui se sont intéressés à la question, on peut nommer dans l'ordre chronologique :

Boussingault	Nicklès	Böttger	Joule
Schönbein	Cailletet	Würtz	Moissan
	Berthelot		

Nicklès a fait des essais d'amalgamation de divers métaux en suivant une technique très simple : traçant une rainure sur la lame du métal en expérience, il introduisait un peu de mercure, le faisant précéder d'une goutte de chlorure mercurique. Le métal s'amalgamait instantanément. Il a remarqué que l'ordre de pénétration était le suivant :

Zinc, cadmium, étain, plomb, argent, or, cuivre ; mais avec le fer, le nickel, l'antimoine, le platine, les résultats furent nuls.

Les applications et emplois de l'amalgame de sodium sont des plus variés :

En 1860, Schönbein (96) signale l'emploi de l'amalgame de sodium pour préparer les amalgames de fer et de nickel.

En 1866, Cailletet indique un moyen simple d'amalguer les métaux, tels que le fer et le platine, qui, dans les conditions ordinaires, ne sont pas mouillés par le mercure. Il les plonge dans de l'amalgame de sodium recouvert d'un peu d'eau ; le mercure se dépose en couche uniforme et brillante. Pour dorer des métaux ainsi recouverts de mercure, il suffit de faire adhérer à leur surface de l'amalgame d'or et de chasser ensuite le mercure par la chaleur, procédé qui, se pratiquant à la température ordinaire, évite aux doreurs les vapeurs mercurielles (20).

A la même époque, Würtz étudiant les affinités chi-

miques constate que l'affinité du mercure pour les autres métaux est considérablement augmentée quand on ajoute une petite quantité de métal alcalin, sodium, potassium, et donne à cet amalgame le nom de « magnétique » (114) :

« Quand on dissout dans le mercure, 1/100^e d'amalgame de sodium, il communique à la masse une affinité extraordinaire pour les autres métaux, surtout pour les électro-négatifs, comme l'or et l'argent. Leur dissolution est aussi rapide que l'absorption d'un liquide par un corps poreux.

Le mercure ainsi préparé se fixe sur le fer, l'acier, le platine, l'aluminium, l'antimoine ; il ne forme pas réellement d'amalgame, il ne fait qu'adhérer ».

L'auteur signale le grand avantage de cette combinaison pour l'extraction de métaux nobles.

Circonstances de formation des amalgames.

Les amalgames s'obtiennent directement ou indirectement :

- 1^o En mettant les deux métaux en contact :
soit à la température ordinaire : zinc, étain, plomb, (Regnault, 87) ;
soit en chauffant pour déterminer la combinaison.
- 2^o Par électrolyse : méthode ancienne suivant laquelle furent fabriqués de nombreux amalgames : on décompose par le courant une solution saline du métal dont on cherche l'alliage, avec une cathode de mercure (Joule, 55) ;
- 3 Par l'intermédiaire d'un sel alcalin : en agitant l'amalgame de sodium dans une solution saline concentrée du métal cherché, celui-ci se trouve déplacé et se substitue au sodium.
- 4^o On peut encore les obtenir en agitant un métal en présence de l'eau avec l'amalgame d'ammonium. Cailletet a pu de cette façon préparer ceux de fer,

d'aluminium, de platine, qui résistent normalement à l'action du mercure.

La plupart de tous les amalgames se forment avec dégagement de chaleur. D'une façon générale, l'on peut dire que, quand on met le mercure en présence d'un métal qu'il attaque, la variation de chaleur que l'on observe est la résultante de deux effets :

L'un est une absorption de chaleur qui correspond à la liquéfaction du métal considéré, par conséquent à sa chaleur de fusion.

L'autre est un dégagement de chaleur correspondant à la combinaison du métal avec le mercure.

Caractères des amalgames :

Les amalgames sont cristallisés avec des formes déterminables, parmi lesquelles prédomine l'octaèdre régulier. L'amalgame de potassium Hg^{24}K se présente sous la forme de cubes et d'octaèdres rhomboïdaux. L'amalgame de sodium Hg^{12}Na est en longues aiguilles. L'amalgame d'argent naturel HgAg est en cristaux réguliers, dont la forme la plus habituelle est le dodécaèdre.

Ils ont en général une couleur blanc d'argent ou gris, sont souvent doués d'éclat métallique. Il sont fusibles ; la chaleur décompose tous les amalgames en volatilisant le mercure. Cependant l'action n'est jamais complète, et lorsque la formation des alliages s'est effectuée avec un dégagement de chaleur notable, elle s'arrête dès que l'alliage restant est en proportions définies ; celui-ci ne se détruit qu'à une température plus élevée, et les dernières traces de mercure sont très difficiles à faire disparaître, même au rouge : ainsi l'argent qui a été obtenu à l'état d'amalgame, retient fréquemment des traces de mercure.

Ils peuvent présenter des allotropies, tel est l'amalgame formé de 30 à 450/0 de cuivre qui devient mou quand on le chauffe vers 350° jusqu'à ce qu'il commence à se recouvrir

de gouttelettes de mercure ; si alors il est broyé dans un mortier, il reste, après le refroidissement, assez plastique pour pouvoir être pétri entre les doigts, mais au bout de quelque temps il durcit en devenant cristallin et ne reprend ses propriétés primitives que lorsqu'il a été de nouveau soumis à l'action de la chaleur.

Les amalgames décomposent l'eau en amenant un dégagement régulier d'hydrogène, dont l'état naissant est utilisé pour effectuer les réductions en chimie organique à des températures ordinaires.

Constitution des amalgames : D'après Berthelot, la répartition uniforme d'un métal solide dans un métal liquide, tel que le mercure, n'est pas strictement assimilable à la dissolution telle qu'on l'entend pour les sels ou autres composés dissous dans l'eau. C'est plutôt une sorte de désagrégation moléculaire subie par le métal solide qui se délaie et se dissémine au sein du métal liquide.

Classification des amalgames : Kettenbeil (58) a fait un essai de classification des métaux d'après leur tendance à l'amalgamation :

1° Les deux premiers groupes du système périodique de Mendelejeff : amalgames caractérisés par le fait qu'ils peuvent être précipités des solutions aqueuses.

2° Les éléments des deux groupes suivants avec silicium, carbone, aluminium et terres rares. Ces amalgames ne peuvent être obtenus à partir des solutions aqueuses. Cette non-tendance doit être attribuée au caractère métallique peu accentué de ces métaux.

3° Groupe comprenant tous les autres métaux.

CHAPITRE II

LE MERCURE ET SA PURIFICATION

Le mercure étant très fréquemment souillé d'impuretés, et la présence de métaux étrangers pouvant jouer un rôle indésirable dans les travaux entrepris, il est de toute nécessité de recourir à une soigneuse purification du produit. De tous temps, les chimistes ont dû s'en préoccuper. Deux méthodes sont à leur disposition : physiques et chimiques.

Les premières comprennent les procédés par distillation ; dans les secondes, on parvient au but cherché par l'oxydation des métaux étrangers, souvent ces deux moyens sont employés simultanément.

Parmi les nombreux modèles d'appareils à distiller utilisés dans les laboratoires, le plus ancien et le plus connu est celui de Mendelejeff qui présente le double avantage d'être à marche continue et d'entretenir le vide par écoulement du mercure condensé.

Depuis sa conception, diverses améliorations ont été apportées :

La condensation rapide et totale du mercure par une circulation d'eau au voisinage du métal en ébullition, préconisée par Wetzel en 1908 et réalisée de façon pratique par Hackspill (46).

Le chauffage électrique, qui, remplaçant le gaz, permet d'établir d'une façon simple une rupture de courant, lorsque le niveau du mercure est trop bas, ce qui dispense de toute surveillance.

L'utilisation d'une large cuve comme réservoir de mer-

cure sale, ce qui évite de trop grands changements de niveau dans la chambre barométrique, et souvent le désamorçage. Dunoyer (37).

Par voie chimique, on utilise les acides étendus, sulfurique ou azotique. Le perchlorure de fer a été préconisé par Karsten (57).

Millon (73) agite d'abord le mercure avec l'acide azotique faible : 50 gr. étendus de deux volumes d'eau par kgr. de métal ; les métaux les plus oxydables sont alors attaqués ; le produit, débarrassé du nitrate est ensuite porté à l'ébullition avec de l'acide azotique pur en quantité suffisante pour en dissoudre les neuf dixièmes ; cette fois, les métaux les moins oxydables restent dans la partie métallique indissoute. Le nitrate de mercure est réduit en oxyde par la chaleur et ce dernier est calciné jusqu'à obtention du métal pur. Pour éliminer toute trace d'oxyde, Millon agite ensuite avec $\text{SO}^4 \text{H}^2$, lave et sèche dans le vide sulfurique.

Le même auteur étudiant les conditions de distillation, fait remarquer qu'il suffit de 1/1.000 ou 1/10.000 de métal étranger, pour que cette opération se trouve largement modifiée : 1/1.000 de plomb ajouté au mercure, arrête presque entièrement la distillation, le zinc agit de même ; on comprend donc la nécessité d'opérer dans ce cas sur un produit ayant subi auparavant un lavage acide. Par contre, l'or, l'iridium, l'argent, le cuivre, l'étain, le nickel, le cadmium, et l'arsenic sont sans influence. Il est un métal qui agit en sens contraire, c'est le platine qui accélère la distillation. Ainsi des quantités extrêmement petites exercent sur certaines qualités de mercure des influences notables.

Violette (111) imagina à son tour un système assez ingénieux de purification à l'aide de la vapeur d'eau à 400°, qui agit comme agent mécanique et calorifique. Elle chauffe le métal jusqu'à provoquer sa distillation, puis chasse et entraîne les vapeurs mercurielles. Celles-ci sont condensées dans un réfrigérant ; le mercure gagne le fond du récipient et l'eau s'écoule à la partie supérieure.

Doefurt a recommandé de distiller le mercure avec un

dixième de cinabre dont le soufre se porte sur les métaux étrangers.

Buhl agite le mercure impur avec de l'eau contenant un peu de $\text{Cr}^2 \text{O}^7 \text{K}^2$, acidulé par quelques gouttes d'acide sulfurique. Ce procédé aurait l'avantage de purifier le mercure, même lorsque celui-ci serait fortement souillé de métaux étrangers.

Un peu plus récemment, Crafts (25) indiquait un moyen plus simple, utilisant jusqu'à épuisement l'action oxydante de l'air sur les impuretés du métal. Il opère dans un tube de verre couché dans une gouttière de bois, légèrement inclinée, dont l'extrémité inférieure porte un tube pour l'introduction du mercure et un robinet pour l'extraction de celui-ci ; l'autre extrémité communiquant avec une trompe permet le passage des bulles d'air à travers le métal ; après un quart d'heure de courant d'air, il se forme en surface une poussière noire, composée des oxydes des métaux étrangers du mercure et d'oxyde de mercure. Il est très facile ainsi d'avoir toujours à sa disposition du mercure pur dans le récipient.

Ayant tous ces procédés à notre disposition, et d'autres encore, nous verrons plus loin, lors des recherches personnelles, à quelle méthode de purification nous nous sommes arrêté et les raisons qui nous l'ont fait employer.

CHAPITRE III

LES AMALGAMES DE SODIUM ET DE POTASSIUM

A. — L'AMALGAME DE SODIUM

L'union du sodium et du mercure réalisée pour la première fois par Gay-Lussac et Thénard (43) comme il a été dit dans un précédent chapitre, fut depuis ce temps l'objet de nombreux essais ou recherches. Le sodium se dissout dans le mercure avec un dégagement de chaleur considérable, dont le maximum $+ 21,6$ correspond à l'amalgame cristallin Hg^{12}Na . Ditte (34).

Le produit obtenu se présente sous diverses formes suivant la proportion des deux constituants :

D'après Lœvig (69) on obtient un amalgame en beaux prismes, peu oxydable à l'air et facile à pulvériser, en employant assez de sodium pour qu'après refroidissement, l'ensemble demeure solide. On enlève l'excès de mercure en exprimant la masse, et l'on fond ensuite l'amalgame qu'on laisse refroidir lentement.

D'autre part, Mulhauser (80) dit qu'il prépare l'amalgame de sodium, en faisant arriver un filet de mercure dans du sodium fondu sous une couche de naphte. Le sodium se gonfle et finit par former une masse solide qu'il n'a plus qu'à recueillir.

Moissan (71) indique comme suit, la préparation usuelle de l'amalgame :

On chauffe vivement le mercure dans un creuset en terre, et l'on introduit peu à peu le sodium (3 à 4 %) coupé

en petits fragments. Chaque addition de sodium provoque l'incandescence ; il faut prendre des précautions pour se garantir des projections et couvrir le creuset après chaque introduction. Il est inutile de continuer à chauffer dès qu'on a ajouté les premiers fragments de sodium, car la température s'élève d'elle-même.

L'amalgame de sodium se solidifie au refroidissement et cristallise en longs cristaux prismatiques enchevêtrés, ne s'altérant que lentement à l'air et se liquéfiant par la chaleur.

B. — L'AMALGAME DE POTASSIUM

Le potassium est un corps solide, blanc comme l'argent, doué d'un grand éclat, mais ne se conserve pas à l'air. C'est le seul métal susceptible de s'oxyder à froid dans l'air sec.

Il s'unit au mercure avec dégagement de chaleur ; la combinaison a été observée pour la première fois par Davy (31). Si à la température de 15° environ, on met en contact 8 à 10 parties de mercure avec une partie de potassium, les deux corps s'unissent de suite et fournissent une substance ayant le même aspect que l'argent solide après refroidissement.

A la même époque, Jacquin, Tiharsky, Bremer, Erman firent des essais analogues sur la combinaison du mercure et du potassium.

Berzélius (10) fabriqua un amalgame de potassium en électrolysant de la potasse humide au contact du mercure.

Gay-Lussac et Thénard (43), ainsi que nous l'avons indiqué dans un chapitre précédent, préparèrent et étudièrent plusieurs combinaisons liquides ou solides du potassium et du mercure.

Davy (29) obtint un amalgame de potassium en mélangeant de la potasse et de l'oxyde de mercure et soumettant le tout à l'action du courant électrique.

Schumann (98) réalisa l'union des deux métaux en versant du mercure dans du potassium fondu.

Plus tard, Kraut et Popp (60) montrèrent qu'en introduisant de l'amalgame de sodium à 30/0 de métal dans une solution aqueuse de potasse ou de carbonate de potassium, on trouvait dans le mercure, après plusieurs jours, de gros cubes d'amalgame de potassium de formule Hg^{24}K^2 .

Berthelot (6) rappelant cette préparation signala ensuite qu'il avait réalisé la réaction inverse ; la formation de l'amalgame de sodium par l'amalgame de potassium et la soude, expliquant cette contradiction apparente par le calcul des forces électromotrices selon la formule de Nernst.

Sérullas (102) a remarqué que le mouvement giratoire que prend le potassium dans un bain de mercure est fonction de l'humidité atmosphérique ; sous une cloche sèche, l'amalgamation se fait tranquillement. Ce mouvement est dû uniquement au dégagement d'hydrogène de l'air.

Les amalgames de potassium sont de consistance variable, suivant la qualité de métal alcalin : durs et cassants pour une faible teneur, ils deviennent cireux, lorsqu'ils sont plus riches.

Toutes les combinaisons de potassium et de mercure attirent fortement l'oxygène de l'air humide en donnant de la potasse. Au contact de l'eau ou des acides, ces amalgames dégagent de l'hydrogène d'où leur emploi dans les réductions en chimie organique.

II. — LA RÉDUCTION PAR LES AMALGAMES

CHAPITRE PREMIER

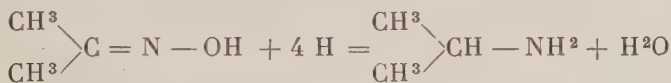
DE QUELQUES RÉDUCTIONS EFFECTUÉES

A. — A L'AIDE DE L'AMALGAME DE SODIUM

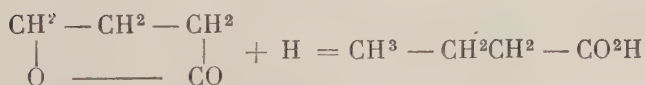
C'est vers le milieu du siècle dernier que l'amalgame de sodium fit son apparition ; les chimistes organiciens ne tardèrent pas à l'employer couramment, principalement pour la réduction des glucides.

Utilisé à 2 ou 2,5 0/0 en solution acide, il permet l'obtention des sucres à partir de leurs lactones

Il réduit : les oximes en amines



les hydrazones en oximes et amines,
les lactones en acides :



En Allemagne, Fischer et Kiliani furent deux grands protagonistes de cette méthode :

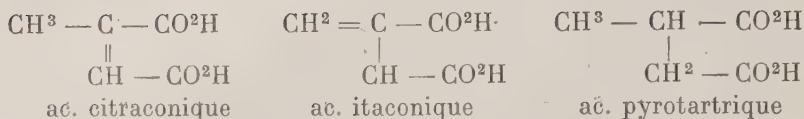
Fischer : Réduction des sucres, *Ber.*, 1889, t. XXII, p. 2204 ;

Réduction de lactone, *Ber.*, 1890, t. XXIII, p. 373.

Kiliani : Préparation de dulcite, *Ber.*, 1892, t. XXV, p. 1260.

Wolf : Réduction de lactone. *Ann., Chem.*, 208, 109, 1881.

A l'aide de l'amalgame de sodium, Kékulé réduisit les acides itaconique et citraconique en acide pyrotartrique, les acides fumarique et maléïque en acide succinique :



Linnemann obtint de la mannite à partir du sucre interverti.

En France, Dessaignes employant l'amalgame de sodium réduisit de l'acide aconitique par simple contact de ces produits pendant quelques heures.

Berthelot transforma du glucose en sorbite.

Meunier réalisa la même expérience.

Bouchardat prépara de la ducite en laissant trois jours en présence l'un de l'autre, du sucre de lait interverti et de l'amalgame de sodium.

B. — A L'AIDE DE L'AMALGAME DE CALCIUM

Neuberg et Marx employant cet amalgame, réduisirent du lactose. Ils obtinrent un alcool qu'ils dénommèrent lactobiotite, lequel après ébullition avec les acides, se décomposait en galactose et sorbite ¹. Malgré ce travail que nous avons consulté et de très nombreux essais analogues, nous n'avons jamais pu obtenir de réduction à l'aide de cet amalgame. Les détails de nos opérations à ce sujet sont notés plus loin.

C. — A L'AIDE DE L'AMALGAME D'ALUMINIUM

On peut : hydrogéner les chaînes ouvertes non saturées, transformer les cétones en alcools. Linnemann par cette méthode prépara du benzhydrol (67) ; réduire les dérivés nitrés en amines. Bouveault et Wahl (19).

D. — A L'AIDE DE L'AMALGAME DE MAGNÉSIUM

Gromberg et Bachmann réduisirent de la benzophénone (44).

Neogi hydrogéna les nitrites et hyponitrites.

1. *Bioch. Ztschr.*, 1907, t. III, p. 539.

CHAPITRE II

DE QUELQUES CRITIQUES

Fischer s'attacha à démontrer l'importance des impuretés contenues dans les amalgames. A la suite de recherches sur le fer notamment, il émit l'hypothèse que cet élément devait jouer un rôle de parasite et entraver l'hydrogénation des produits cherchés. C'est ainsi que dans la composition des récipients servant à la confection de l'amalgame, il conseille de ne faire intervenir aucun métal susceptible de pénétrer le mercure, lors de sa combinaison avec le sodium.

Le fait avait été précédemment remarqué par Aschan (2) qui s'exprime ainsi : « Si l'on emploie un amalgame impur, la presque totalité de l'hydrogène libéré s'échappe à l'état gazeux au lieu de se fixer. Les impuretés provoquent des courants galvaniques qui décomposent l'hydrogène sous forme de molécules, annulant ses effets chimiques ». Cet auteur à son tour recommande de préparer les amalgames avec des instruments rendant impossible la pénétration par des métaux.

A peu près à cette même époque, Bayer fut frappé de la supériorité des amalgames préparés dans des creusets en terre sur ceux recueillis dans des récipients en fer.

Cependant, malgré ces assertions, nous ne pensons pas que le fer possède en réalité une action plus nuisible que d'autres métaux dont nous avons constaté l'influence néfaste dans l'hydrogénation du galactose.

Récemment, Willstätter ¹ est revenu sur la question de pureté de ces amalgames; il a observé l'accélération de leur décomposition par la présence de métaux étrangers. Faisant des essais avec le cuivre, l'argent, le magnésium, le zinc, l'aluminium, l'étain et le plomb ajoutés successivement dans la proportion de 1 ‰ à un amalgame pur de sodium, il a constaté une vitesse de réaction différente pour chacun d'eux. Alors que le cuivre, l'aluminium, le magnésium provoquaient une accélération peu sensible, l'étain et surtout le plomb agissaient très rapidement.

Après ces quelques vues générales sur l'emploi des amalgames dans la réduction, nous allons exposer en détail la partie expérimentale de notre travail, étudiant tout d'abord le glucide sur lequel ont porté tous nos essais d'hydrogénation, en l'espèce le galactose. Nous verrons sa préparation, effectuée suivant la méthode Gabriel Bertrand, puis sa transformation en dulcite par le moyen des amalgames. Les chapitres suivants relateront les expériences de réduction dans l'ordre où nous les avons réalisées et les conclusions intéressantes qu'il est possible de formuler à l'aide des résultats acquis.

1. Ber. 1928, t. 61, p. 871.

Recherches personnelles.

I. — LA RÉDUCTION DU GALACTOSE

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DU GALACTOSE

Le galactose fut d'abord entrevu par Vogel, puis par Bouchardat (15), en 1851, qui signala que le sucre de lait après ébullition avec un acide étendu, fermente aussi bien que le sucre de canne.

C'est Pasteur (85), qui l'isola pour la première fois, en 1856, en abandonnant à la cristallisation spontanée, les produits d'hydrolyse du sucre de lait. La liqueur obtenue après chauffage avec l'acide sulfurique étendu, saturée par la craie et évaporée, lui donna un liquide brun, épais, qui se prit bientôt en une masse cristalline. A ce produit, Pasteur proposa de donner le nom de « Lactose », ce qui donna lieu, par la suite, à un certain nombre de confusions.

L'année même de cette découverte, Dubrunfaut (36) reconnut que ce sucre se rapprochait d'un produit semblable fermentescible, existant dans la manne du commerce.

Plus tard, Fudakowsky ¹ établit, le premier, les différences fondamentales entre les deux produits obtenus dans

1. *Berichte*, 1876, t. IX, p. 42.

l'hydrolyse indiquée précédemment : traitant le sucre de lait par une partie de SO^4H^2 au $1/5$ et deux parties d'eau neutralisant le liquide avec du carbonate de calcium et de l'eau de baryte, il isola après filtration et concentration :

- 1^o Une masse cristallisée : sucre A qui, par oxydation, donne de l'acide mucique, c'est le galactose;
- 2^o Une eau-mère : sucre B qui, par oxydation, donne de l'acide saccharique, c'est la glucose.

Dès cette époque, l'origine et l'existence du galactose étant nettement définies, nombre de chimistes entreprirent son étude plus complète.

Bouchardat (16) vérifiant les expériences antérieures, isola le galactose de la façon suivante : dissolvant dans l'alcool bouillant, la partie cristallisée qui s'était formée à la longue dans le lactose, modifié par une ébullition de quatre jours au contact d'eau acidulée au $1/50$, il recueillit au refroidissement des cristaux qu'il purifia par de nouvelles cristallisations.

Le produit ainsi obtenu, fut presque identique à celui préparé par Pasteur. Il conclut en disant : « Il résulte de tous ces faits que le lactose, dans certaines conditions, peut, en fixant de l'eau, se dédoubler à la façon de la saccharose en deux glucoses isomères dextrogyres; la première, galactose A, fournissant de l'acide mucique par oxydation et de la dulcité par hydrogénation; la deuxième, donnant peu d'acide mucique et fournissant de la mannite, isomère de la dulcité par la méthode d'hydrogénation. Les propriétés de cette dernière sont peu différentes de celles de la glucose ordinaire. »

Soxhlet (105) prépare le galactose par hydrolyse chlorhydrique. Il traite :

500 gr. de lactose
1.000 gr. d'eau
90 gr. H Cl à 1,058

Il chauffe ce mélange pendant 4 h. $1/2$, jusqu'à obtention

d'un pouvoir rotatoire stable : il élimine le chlore par le $\text{CO}^3 \text{Ag}$, filtre, traite au noir animal. Le liquide obtenu, concentré à sirop, est additionné de 1,5 p. d'alcool à 85°. Le galactose cristallise peu après en grosses aiguilles, rappelant celles décrites par Pasteur, et par l'acide azotique, il donne de l'acide mucique.

Dans les eaux-mères il obtient du dextrose, qui cristallise après plusieurs mois seulement.

Cette expérience est donc une confirmation du fait établi par Pasteur et Fudakowsky : le lactose par hydrolyse donne du galactose et du dextrose.

Soxhlet et von Lippmann (94) indiquent de façon nette les différences entre le galactose et l'arabinose, que l'on avait tendance à confondre à l'époque, ces deux glucides se rencontrant fréquemment de pair dans la nature. Les caractères distinctifs sont les suivants :

	Arabinose	Galactose
Apparence	Prismes orthorombiques.	Lames hexagonales.
Goût	Sucré.	Peu sucré.
Point de fusion. . . .	169°.	168°.
Pouvoir rotatoire . .	Stable.	Multirotation.
Par la levure de bière	Non fermentescible.	Fermentescible.
Par NO^3H^+	Acide oxalique.	Acide mucique.

Bourquelot conseille de préparer le galactose en opérant sous pression vers 105° dans des bouteilles en verre vert, bouchées hermétiquement, avec de l'acide sulfurique à 1,5 %. L'hydrolyse est alors terminée en une heure de chauffage.

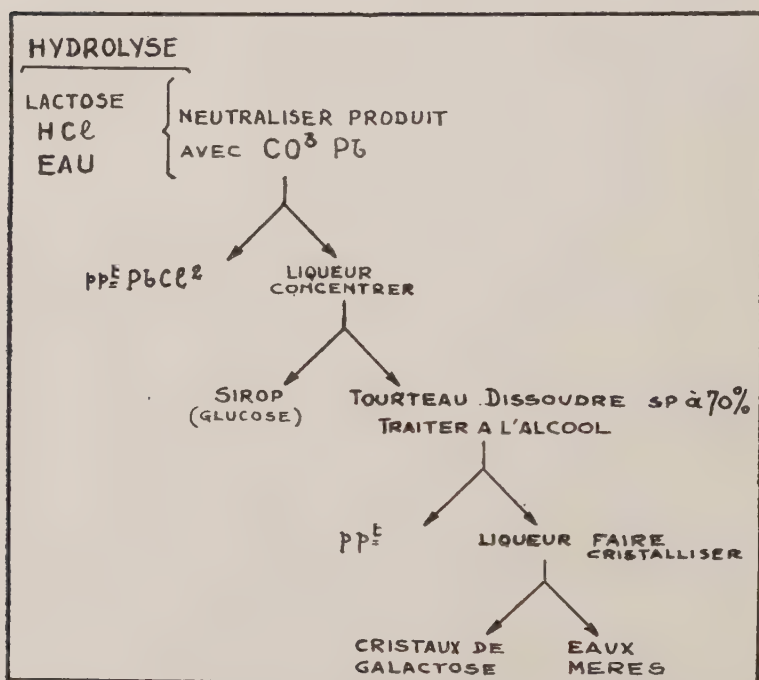
Le galactose cristallise plus facilement que le glucose, sous forme de petits prismes. Suivant les auteurs il fond à :

- 162° (Fisher),
- 163° (Bourquelot, Maquenne),
- 167° (Muntz),
- 168° (Von Lippmann).

Il est beaucoup moins soluble dans l'eau que le glucose ordinaire, insoluble dans l'alcool et l'éther, fortement destroyre. Son pouvoir rotatoire de $\alpha_D = 83,2$ peut se calculer selon la formule de Meissl :

$$\alpha_D = 83,883 + 0,0785 \cdot P - 0,029 \cdot T$$

Pour une concentration $P < 35$, $10^\circ < T < 30^\circ$. Ses solutions fraîches donnent $\alpha_D = 130-140^\circ$ et reprennent une valeur normale après quelque temps de repos.



SCHEMA DE LA PREPARATION DU GALACTOSE
SUIVANT LA METHODE **G. BERTRAND**.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DU GALACTOSE

PAR HYDROLYSE DU LACTOSE

Pour cette préparation, nous avons mis en application les principes donnés par Pasteur lui-même ; lorsqu'il réalisa en premier lieu la décomposition du sucre de lait par les acides, suivant la réaction :



Nous donnons ci-dessous la marche à suivre pour l'obtention de galactose par hydrolyse chlorhydrique conformément à la méthode de M. G. Bertrand.

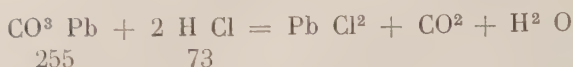
Quantités mises en présence :

Lactose	200 gr.
H Cl.....	50 cc.
Eau distillée Q. S. p.	1.000 cc.

Hydrolyse. — La quantité de lactose est dissoute dans l'eau (solubilité du lactose = 6 p. à froid et 2,5 p. à chaud). On opère dans des ballons de 1.500 cmc., ajoute l'acide et mélange la solution qui présente alors un pouvoir rotatoire de $18^{\circ} 15'$ à $t. = 20^{\circ} 75'$, et un indice de réfraction de 1,355. On porte à l'ébullition, qu'il faut maintenir régulière pendant trois heures pour obtenir l'hydrolyse. Nous avons mené plusieurs opérations de front et versé la totalité du liquide d'expérience dans une grande terrine de grès.

Neutralisation de la solution. — La solution acide est

alors neutralisée avec un lait de plomb ; la réaction suivante nous renseigne sur la quantité à introduire.



La densité de l'acide employé, soit $D = 1,195$ nous fait savoir au moyen des tables qu'il y a 45,60 gr. de H Cl réel dans 100 cmc. d'acide, donc 22,8 gr. en 50 cmc.

Il nous faudra donc prendre :

$$\frac{255 \times 22,8}{73} = 80 \text{ gr. de carbonate de plomb.}$$

Nous en mettons $1/3$ de plus pour obtenir la neutralisation, soit au total :

$$80 + 1/3 = 110 \text{ gr. environ.}$$

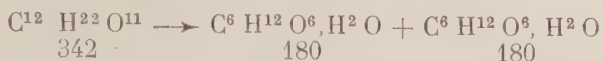
Le lait de plomb est préparé au mortier en triturant avec 400 gr. d'eau environ. La solution sucrée est maintenue au bain-marie, dans une grosse marmite en fonte sur un fourneau à gaz, posé par terre. Le liquide neutralisant est versé lentement en agitant avec une grosse baguette de verre. Le mélange mousse abondamment. La quantité de $\text{CO}^3 \text{ Pb}$ n'est pas suffisante ; il nous faut ajouter à nouveau 40 gr. délayés de la même façon, soit au total :

$$110 + 40 = 150 \text{ gr. de } \text{CO}^3 \text{ Pb pour 50 cc. de H Cl}$$

Lorsque le liquide est neutralisé, il ne mousse plus par l'addition de $\text{CO}^3 \text{ Pb}$. La saturation terminée, la solution est filtrée sur entonnoir Buchner, on essore le précipité avec la trompe à vide. Le précipité de chlorure de plomb recueilli est trituré au mortier avec de l'eau distillée¹, afin de l'épurer de toute substance sucrée restante ; les eaux de lavage sont filtrées et essorées comme précédemment.

1. Solubilité du Pb Cl^2 : 1 p. dans 135 p. d'eau à 15°.

Quantités à obtenir : Le glucose, le galactose cristallisant chacun avec une molécule d'eau



les 200 gr. de lactose mis en œuvre doivent fournir :

$$\frac{198 \times 200}{342} = 115,8 \text{ gr. de chaque isomère}$$

soit au total :

$$115,8 \text{ gr.} \times 2 = 231 \text{ gr. de produit environ.}$$

Concentration du produit : La solution est concentrée dans le vide dans un gros ballon Pyrex. A la suite de plusieurs essais, nous avons constaté qu'un taux de 103 % de la quantité initiale de lactose se trouve être des plus favorables à la cristallisation ultérieure.

Cristallisation : La liqueur concentrée, encore chaude, est versée dans une terrine ; à l'aide d'un support, le ballon renversé est fixé au-dessus de la solution, afin de recueillir les quelques cmc. restants. Il est préférable de laisser la cristallisation s'effectuer en lieu frais ; la prise en masse est totale en deux jours ; on a eu soin, au cours de ce temps, de remuer le mélange avec un agitateur, de façon à répartir, dans l'ensemble, les germes des cristaux. Si l'on amorce au début avec une trace de galactose pur, la prise en masse se fait très rapidement.

Séparation des produits : Le mélange obtenu est constitué de galactose cristallisé, accompagné d'une solution concentrée de glucose. La séparation des deux glucides se fait à la presse. Pour cela, on verse le produit dans un linge, on plie celui-ci de façon à obtenir un gâteau de forme rectangulaire, qui est porté à la presse hydraulique. On manœuvre celle-ci progressivement et très lentement, afin de ne pas déchirer l'enveloppe sous une pression trop brutale. On laisse le produit pendant deux jours. Le liquide sirupeux,

constitué par du glucose, s'écoule peu à peu. Il devient à la fin très épais.

On recueille le galactose dur et blanc jaunâtre, le casse en petits morceaux, et dissout au bain-marie dans une petite terrine avec de l'eau de façon à obtenir un sirop à 70 %. Lorsque la solution est bien homogène, on amorce le mélange ; la cristallisation commence ; on attend deux jours et termine comme ci-dessus. Après une nouvelle dissolution et cristallisation, le galactose est séché dans le vide sulfurique. Nous obtenons un poids de 70 gr. de galactose dont il faut étudier le degré de pureté. Pour ce faire, nous préparons une solution au 1/10, soit 2 gr. 5 approximativement, dissous en 25 cmc. d'eau, dont 1 cmc. est ensuite dilué à 50 cmc.

Sur 20 cmc. de cette nouvelle solution, nous pratiquons un dosage suivant la méthode de G. Bertrand. La lecture des tables indique que ces 20 cmc. renferment 35,4 mgr. de galactose. La solution mère contient donc :

$$\frac{0,0354 \times 50 \times 25}{20} = 2,21 \text{ gr.}$$

La mesure polarimétrique de cette solution mère ¹ donne à la lecture une déviation de 12°46', soit en appliquant l'équation du polarimètre

$$\alpha_D = \frac{a \rho}{l p}$$

$$\alpha_D = \frac{12,76 \times 25}{2,21 \times 2} = 72^{\circ}17' \text{ à } t = 26^{\circ}$$

or la théorie donne pour α_D en fonction de la température :

$$84^{\circ}36' - 0,21 t = 78^{\circ}90'.$$

Le produit doit donc être purifié.

Purification : Le galactose est dissous à chaud au bain-marie. Pour le purifier, on ajoute trois volumes d'alcool à

1. REMARQUE. — Pour obtenir une solution à pouvoir rotatoire stable, il faut faire la solution de galactose à chaud au bain-marie, dans une fiole jaugée. Quand le mélange est homogène, laisser refroidir et ajuster au trait de jauge.

80°, ce qui donne un alcool à 60° environ. On laisse à l'ébullition au réfrigérant quelques instants. La solution est filtrée au Buchner, concentrée dans le vide à 700/0 : ce sirop, versé dans une terrine, est amorcé avec du galactose pur, puis refroidi très lentement dans le bain-marie éteint, ce qui donne une meilleure cristallisation.

En deux jours, la cristallisation est complète. On essore au Buchner, puis lave au mortier en triturant avec de l'alcool à 50°, essore à nouveau. On lave une deuxième fois avec de l'alcool à 90°. Pour le sécher à fond, on le presse entre des doubles de papier filtre, puis le laisse dans le vide sulfurique jusqu'à obtention de poids constant.

Essai du galactose obtenu : L'essai est fait comme précédemment : mise en solution, recherche du pouvoir rotatoire et dosage suivant la méthode G. Bertrand. Le titrage au permanganate indique une teneur en sucre de 2,48 gr. en 25 cmc.

La déviation lue au tube de 2 dm à $t = 19^\circ$ est de 16° .

$$\text{d'où : } 16^\circ = \frac{\alpha_D \times 2,48 \times 4 \times 2}{100}$$

$$\text{d'où : } \alpha_D = \frac{16 \times 100}{2,48 \times 4 \times 2} = 80,64 \text{ soit } 80^\circ 38'.$$

Or la théorie donne $80^\circ 34'$. Nous avons donc obtenu du galactose pur.

Rendement : Le rendement en galactose par l'hydrolyse du lactose a été de 20 à 22 0/0 dans toutes nos opérations. Nous avons préparé par cette méthode une quantité de galactose de 2 kgr. environ que nous avons par la suite entièrement utilisée dans nos diverses opérations de réduction par les amalgames, chacune d'elles étant effectuée sur 10 gr. de produit.

CHAPITRE III

L'OPÉRATION DE RÉDUCTION

Tous nos essais de réduction ont porté sur un même sucre, en l'espèce, du galactose, préparé par nos soins au laboratoire suivant la méthode indiquée précédemment.

TECHNIQUE DE L'EXPÉRIENCE. — Chaque opération est faite sur 10 gr. pesés exactement et dissous au bain-marie dans 50 cmc. d'eau.

La solution sucrée est faite dans un flacon à large goulot d'une contenance de 1.500 cmc. environ.

Un bouchon en caoutchouc bien adapté est traversé par un gros tube de verre vert de diamètre assez large, 8 mm. entrant dans le flacon sur une longueur de 6 à 8 cm., effilé à son extrémité supérieure et muni de deux grosses boules pour éviter les projections de liquide, lorsque la réaction est vive.

Pendant l'opération, il faut maintenir le flacon à température assez basse. Il est à faire remarquer, dès maintenant, que le dégagement de chaleur est extrêmement variable suivant les amalgames employés : très élevé avec le bismuth par exemple et nul avec l'argent. On maintient donc le flacon dans la glace, pendant la durée de l'expérience, entre les agitations successives.

L'amalgame à essayer est primitivement pulvérisé au mortier, et la quantité à introduire et pesée chaque fois est de 50 gr. environ. Vers la fin de l'opération, on peut en mettre une plus grande quantité à la fois.

Pour chaque expérience, nous avons employé un kilo d'amalgame ; faisons remarquer toutefois que, comme nous l'indiquons au chapitre de l'amalgame de potassium, nous en avons introduit dans ce cas une quantité supérieure, afin de maintenir la concordance avec le sodium,

car si $\text{Na} = 23$ et $\text{K} = 39$

prenant 25 gr. de Na pour un essai,

nous devons employer $\frac{39 \times 25}{23} = 41$ gr. de K, ce qui

entraînait pour un pourcentage de 2,25 0/0, un poids d'amalgame de 1.700 gr.

RÉACTION DE MILIEU. — La réaction de milieu est importante à suivre au cours de la réduction ; il faut la maintenir légèrement acide pour obtenir une hydrogénation régulière. Il faut aussi éviter l'alcalinité qui entraînerait l'isomérisation du sucre cherché.

Pour neutraliser l'alcali produit, nous employons une solution de SO_4H^2 au 15 en poids que l'on verse à l'aide d'une burette.

Nous avons essayé divers indicateurs pour suivre la réaction :

Fragments de papier tournesol mis dans le flacon, mais l'agitation et brassage avec le mercure les réduisaient rapidement en infimes parcelles, et il n'était guère possible de distinguer leur couleur, de plus, ils disparaissaient dans la mousse produite.

Nous avons utilisé le procédé à la touche sur ce papier en nous servant du tube de verre du flacon. Les fragments de papier étaient ensuite lavés au-dessus du liquide de réduction. Ce moyen ne nous satisfaisait guère.

Nous avons aussi essayé l'emploi de quelques gouttes d'alizarine dans le flacon, ce qui présentait l'avantage de suivre facilement la réaction, mais on obtenait à la fin un liquide coloré très gênant.

Le procédé qui nous a paru le meilleur et que nous

avons employé pour la majeure partie de nos expériences consiste dans l'addition de quelques gouttes de phtaléine de phénol en solution alcoolique dans le flacon. Le virage est très net et aucune coloration ne subsiste après la réduction. Il est nécessaire d'ajouter à plusieurs reprises quelques gouttes dans le liquide pendant l'opération.

MODE OPÉRATOIRE. — Le mode opératoire est le suivant :

Le sucre étant complètement dissous et additionné de quelques gouttes de phtaléine, on laisse le flacon quelques instants dans la glace, puis on introduit 50 gr. d'amalgame pesé et pulvérisé ; on met le bouchon et à l'aide de la burette verse immédiatement l'acide, que l'on fait couler à l'intérieur par le tube de dégagement. Le volume d'acide à introduire pour chaque portion de 50 gr. d'amalgame est de 3 à 5 cmc. SO^4H^2 $\frac{1}{5}$ (quantité calculée).

On secoue alors énergiquement le flacon en maintenant le bouchon d'une main, car lorsque le dégagement de H est abondant, celui-ci risque de sauter.

Le liquide mousse abondamment, tant que la réaction se produit. Lorsque celle-ci se ralentit, on plonge le flacon dans la glace pour diminuer l'élévation de température, qui se fait chaque fois.

On continue jusqu'à emploi total de l'amalgame en refroidissant régulièrement entre les additions de ce dernier.

L'opération bien conduite, amène après peu de temps la formation de cristaux de SO^4Na^2 en même temps que le mercure libéré se rassemble au fond du flacon.

La durée d'une réaction est très variable, comme on le verra dans l'étude des différents amalgames. Elle peut aller de deux à cinq heures, suivant le métal employé pour la réduction d'une quantité invariable de 10 gr. de galactose.

Pour gagner du temps, nous avons essayé de mener plusieurs opérations de front ; deux flacons sont préférables ; un plus grand nombre complique le travail et prolonge trop la durée de l'expérience. Dans la plupart des cas nous

avons préféré faire un seul essai à la fois ; la conduite simultanée de deux expériences implique une trop grande surveillance et une agitation trop constante pour en valoir la peine.

Pratiquement il faut aussi considérer la notion de plus ou moins grande facilité (en rapport avec l'effort musculaire fourni) avec laquelle l'opération se poursuit.

L'essai de réduction avec le calcium métallique seul, par exemple, qui à première vue semblerait plus agréable, parce que moins lourd que les amalgames, rend au contraire l'opération beaucoup plus difficile. En effet, le brassage de la masse liquide se faisant mal avec ce métal léger, il faut secouer le flacon bien davantage pour avoir des contacts souvent renouvelés entre la solution et le métal.

SÉPARATION DES PRODUITS. — Lorsque la réduction est terminée, on laisse reposer quelques instants. On décante le liquide surnageant.

On ajoute alors de l'eau en quantité strictement suffisante pour dissoudre les cristaux de sulfate de sodium. On agite bien, verse le tout sur un entonnoir à robinet et recueille le mercure dans un verre. Celui-ci est lavé soigneusement à l'eau distillée qui sert ensuite à rincer le flacon. Ce lavage est répété deux fois ; toutes les eaux sont réunies au liquide primitif.

La solution est mise dans un ballon Pyrex de 3 litres, qu'on traite alors par deux volumes d'alcool bouillant à 90°, ce qui donne un liquide à 70° environ. Le SO^4Na^2 précipite. On laisse au repos quelques instants et filtre au Buchner.

La solution limpide est concentrée dans le vide et amenée à un volume de 200 cmc.

TITRAGE DU SUCRE NON RÉDUIT. — L'évaluation de la quantité de galactose restant est faite par un dosage au MnO^4K suivant la technique de G. Bertrand.

La prise d'essai est variable selon les cas ; en général

1 ou 2 cmc. de la solution concentrée, que l'on amène à 20 cmc, avec de l'eau distillée. On ajoute 20 cmc. de la liqueur cuivrique, 20 cmc. de la liqueur sodique et fait le dosage suivant la technique habituelle.

Lorsque la solution n'est pas trop colorée, on peut également faire une lecture polarimétrique, mais dans la plupart des cas, celle-ci était difficile.

CHAPITRE IV

L'OBTENTION DE LA DULCITE

ISOLEMENT. — Avant de continuer la concentration pour l'isolement de la dulcite, il est bon d'éliminer à nouveau toute présence de sulfate de sodium qui entrave la cristallisation.

Pour cela, aux 200 gr. de liquide contenu dans un ballon Pyrex on ajoute 400 gr. d'alcool à 90° bouillant. Fréquemment l'on obtient une nouvelle précipitation de sulfate de sodium.

On filtre à la trompe sur un Buchner et concentre dans le vide dans un petit ballon jusqu'à sirop clair (50 gr. environ). On verse avec soin le produit obtenu dans une capsule Pyrex et termine l'évaporation au bain-marie jusqu'à l'apparition d'une très légère pellicule en surface. On arrête le feu et laisse refroidir très lentement sur le bain-marie encore chaud pour obtenir une belle cristallisation. On peut mettre une petite amorce de dulcite pure.

La capsule est laissée dans un dessiccateur à vide. Au bout de 24 heures, la cristallisation est en route et se continue rapidement. Pendant qu'elle se fait, il est bon d'agiter la masse fréquemment pour renouveler les surfaces de contact des cristaux du liquide qui les baigne.

Après deux jours, on essore le produit sur plaque porcelaine filtrante. Il est préférable de recueillir le liquide dans un petit tube à essai plutôt que de le laisser s'écouler dans la fiole conique, en raison du faible volume.

Les eaux-mères de plusieurs opérations sont réunies et soumises à un essai de cristallisation.

LAVAGE. — La masse cristalline obtenue est mise dans un petit mortier en verre et triturée avec 3 à 4 cmc. d'alcool à 50 0/0 d'eau. On recommence ce lavage deux fois.

Puis on termine en versant sur le magnas cristallin, 2 ou 3 cmc de solution de dulcite saturée qui entraîne le sulfate de sodium restant. On essore à fond à la trompe, verse le produit dans une capsule tarée. On pèse et laisse 24 heures dans un dessiccateur à vide sulfurique.

Au bout de ce temps, on pèse à nouveau et vérifie la pureté de la dulcite par le point de fusion pris au bloc Maquenne (188°5).

PURIFICATION. — Il est généralement nécessaire de faire deux et parfois trois cristallisations pour obtenir un produit pur, stade que nous avons toujours voulu atteindre pour être à même de faire des études comparatives de rendement.

Je tiens d'ailleurs à faire remarquer que dans le cas de l'amalgame Na — Pb à 2 0/00, nous avons eu, dès la première cristallisation, une dulcite pure avec rendement élevé.

S'il est nécessaire de purifier, on dissout le produit au bain-marie de façon à obtenir un sirop que l'on fait cristalliser comme précédemment.

ETUDE DE LA DULCITE

La dulcite, alcool hexatomique que nous obtenons par cette méthode, fut signalée à l'état naturel pour la première fois par Laurent. C'est dans les termes suivants qu'il fait part de sa découverte :

« J'ai augmenté la liste des homologues d'un exemple remarquable : c'est une nouvelle espèce de sucre venant de Madagascar, dont l'origine n'est pas bien connue et qui cristallise en cristaux rhomboïdaux obliques. Sa composition en fait un homologue du sucre de raisin, qui, par l'action de l'acide azotique donne de l'acide saccharique. On sait que la gomme et le sucre de lait, dans les mêmes circonstances fournissent de l'acide mucique isomère de l'acide

saccharique. Or, la nouvelle matière sucrée, dont je fais mention, donne aussi de l'acide mucique sous l'influence de l'acide azotique ».

La même substance fut retrouvée par Jacquelain (54), qui l'appela « Dulcine ». Elle est identique à la mélampyrine retirée du *mélampyrum nemorosum* par Hahnfeld (53) et à l'évonymite extraite par Kubel (62) du fusain.

Sa composition fut longuement controversée et ne fut définitivement fixée que lorsque l'étude de ses propriétés chimiques eut montré son isomérisie avec la mannite ordinaire.

Sa formule fut fournie par Berthelot (6), lors de son étude sur les dérivés de la dulcité.

La préparation habituelle de la dulcité se fait par épuisement à l'eau de la manne du Madagascar. Eichler (32) l'extrait du fusain par décoction aqueuse, puis défécation plombique et saturation à H^2S .

Elle s'obtient enfin par hydrogénation du galactose — ou même du lactose — à l'aide de l'amalgame de sodium, préparation suivie au cours de ce travail.

C'est Bouchardat (17), qui fit l'étude approfondie de la formation de cet alcool à partir de l'aldéhyde correspondante. Lippmann ayant établi, peu de temps auparavant, les relations entre la mannite et le sucre de canne interverti, il chercha à son tour quels phénomènes pouvaient lier entre eux le sucre de lait interverti, le galactose et un alcool hexatomique, donnant comme ces corps de l'acide mucique par oxydation ; il réalisa bientôt la synthèse de la dulcité isomère de la mannite par l'hydrogénation directe du sucre de lait et du galactose.

Fischer (40) préparant de la dulcité, conseille d'effectuer la réduction du galactose par l'amalgame de sodium avec agitation constante. L'hydrogénation se fait plus rapidement et on obtient un meilleur rendement. Il commence l'opération en solution légèrement sulfurique et la termine en milieu peu alcalin. Il obtient de la sorte en deux à trois jours de temps un rendement de 50 0/0.

Pour la préparation de la dulcite, à partir du galactose, Bouchardat opère comme suit :

Il prend une solution sucrée à 10 0/0 sur laquelle il fait agir un amalgame de sodium à 2 0/0; la réaction est assez énergique dans le début. Il sature l'alcali formé au fur et à mesure de sa production pour éviter tout échauffement. La réaction demande trois jours pour être terminée. Le liquide neutralisé et concentré abandonne du sulfate de sodium au refroidissement; le sel restant est éliminé par addition de deux volumes d'alcool à 90°; il filtre et concentre à consistance sirupeuse. Au bout d'un certain temps, il se sépare une certaine quantité de cristaux qu'il est facile de purifier par de nouvelles cristallisations dans l'eau.

Par cette méthode et avec un refroidissement lent, Bouchardat obtint encore un corps possédant toutes les propriétés de la dulcite extraite de la manne de Madagascar croquant sous la dent, à saveur peu sucrée, infermentescible, fondant à 187°. La dulcite naturelle, dans les mêmes conditions fond à 188,5°. Elle est insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide; 100 parties en dissolvent 4,1 à 21°, alors que pour la dulcite naturelle, 100 parties en dissolvent 3,6. Au point de vue chimique, les propriétés sont les mêmes.

II. — RÉDUCTION DU GALACTOSE PAR LES AMALGAMES BI-MÉTALLIQUES

CHAPITRE PREMIER

L'AMALGAME DE SODIUM

L'étude générale de l'amalgame de sodium ayant été exposée dans la première partie de ce travail nous donnons ici en détail les indications nécessaires à sa fabrication.

PRÉPARATION DE L'AMALGAME. — C'est suivant la méthode ci-dessous indiquée que nous avons préparé toute la quantité utilisée au cours de nos recherches. En s'y conformant on peut obtenir assez rapidement, et sans danger, plusieurs kilogs de produit lors de chaque manipulation.

Proportion des constituants :

Sodium	25 gr.
Mercure	975 gr.
d'où amalgame à	2,5 %

Le sodium pur livré par l'industrie électrolytique de la soude se présente sous forme de gros pains rectangulaires conservés sous le pétrole.

On coupe les morceaux de sodium et l'on décape la surface au couteau, afin d'obtenir un métal à surface brillante qui ne soit souillée d'aucune impureté. Le mercure, purifié selon la méthode indiquée plus loin, est pesé et introduit dans un creuset en terre réfractaire. On chauffe sur un fourneau à gaz et opère sous une hotte, afin de se protéger des

projections au moment de la combinaison. On éteint le feu, lorsque la température du creuset ne devient plus supportable au toucher (vers 50° à 60°).

Le sodium est alors coupé en fragments de la dimension d'un gros pois. Chaque morceau essuyé sur papier filtre, pour éliminer toute trace de pétrole restant, doit présenter une surface brillante, non oxydée, afin d'obtenir une combinaison instantanée.

Pour effectuer l'amalgamation, à l'aide d'une longue pique, prendre un morceau de métal, l'introduire dans la partie supérieure du creuset, recouvrir immédiatement du couvercle, laissant seulement libre l'espace de la pique et plonger dans le mercure chaud. Il se produit une déflagration vive avec flamme ¹.

Quand la réaction est terminée, agiter le mélange, afin que la combinaison se répartisse uniformément, et continuer les additions de sodium, jusqu'à ce que tout le métal ait été employé. Bien remuer le contenu pour que la masse soit homogène. Laisser refroidir un peu et verser le produit encore fluide dans une cuvette en porcelaine recouverte d'un double de papier filtre.

Le mélange cristallise au refroidissement; on coupe et introduit l'amalgame dans un flacon émeri à l'abri de l'air.

L'amalgame de sodium à 2,500 ainsi préparé se présente cristallisé en forme d'aiguilles prismatiques très facilement pulvérisables.

RÉDUCTION DU GALACTOSE. — Suivant la technique précédemment indiquée, nous avons réalisé plusieurs hydrogénations par l'amalgame de sodium; ces expériences devant servir de témoins aux opérations ultérieures à l'aide des amalgames triples, nous les avons répétées plusieurs fois, afin de posséder le maximum d'éléments de comparaison. Tous les résultats sont consignés dans le tableau qui suit :

1. Suivant la remarque faite par Fischer (p. 29) l'emploi d'une pique en fer serait contre-indiquée. Nous ne pensons pas que l'utilisation de ce métal ait eu des inconvénients pour nos expériences.

RÉDUCTIONS DE GALACTOSE EFFECTUÉES AVEC L'AMALGAME DE SODIUM A 2,5 %

	I	II	III	IV	V	VI
Amalgame	500 g.	1.000 g.	1.000 g.	1.000 g.	1.000 g.	1.000 g.
Galactose	9,97 g.	10	9,94	10	10	10
SO ⁴ H ² au 1/5 en poids	115 cc.	240 cc.	251 cc.	240 cc.	210 cc.	210 cc.
Versé par	5 cc.	5 cc.	6 cc.	12 cc.	12 cc.	5 cc.
Temps de réduction	3 h.	5 h.	5 h. 40	4 h. 15	4 h.	5 h. 15
Solution concentrée à	216 g.	416 g.	200 cc.	200 cc.	200 cc.	200 cc.
<i>Dosage volumétrique :</i>						
{ Galactose restant	5,40 g.	3,05	2,87	6,55	6,60	3,22
{ Sucre réduit	4,57	6,95	7,07	3,45	3,40	6,78
{ Rendement %	45,8	69,5	70,8	34,5	34	67,8
<i>Mesure polarimétrique :</i>						
{ Galactose restant				Mauv. réduct.	Repris le li- quiderestant et ajouté.	
{ Sucre réduit				Perte de liqui- de pendant l'opération.	Amalg. : 1.000 SO ⁴ H ² : 192 cc. Dosage	
{ Rendement %					Rendement : 60 %	67
<i>2 mauvaises opérations</i>						
Dulcité purifiée et isolée					Différences de mode opérat. :	
Rendement en poids		6,36	6,00		Temps plus court	6,15
		63,6	64,0		SO ⁴ H ² versé par plus grandes quantités.	61,5
Différence % entre :						
{ Rendement volume						
{ et						
{ Rendement poids		5,9	6,8			6,3

CHAPITRE II

L'AMALGAME DE POTASSIUM

L'amalgame de sodium est préparé à 2,5 0/0, c'est-à-dire avec 25 gr. de sodium par kgr. d'amalgame ; le poids atomique du sodium étant de 23, c'est donc une masse très voisine de ce chiffre que nous employons pour un essai.

Pour une expérience comparable avec le potassium, nous préparerons un amalgame dont la teneur en ce métal sera proche du poids atomique $K = 39$.

Nous prendrons une masse de 40 gr. avec laquelle nous devons donc obtenir :

$$\frac{40 \times 100}{2,5} = 1.600 \text{ gr. d'amalgame}$$

Il nous faudra combiner au potassium, un poids de mercure de :

$$1.600 - 40 = 1.560 \text{ gr.}$$

PRÉPARATION : Le mercure est chauffé, comme il a été indiqué précédemment, le potassium pesé, les boules sont coupées en deux, afin de présenter une surface brillante pour le contact. On prend de grandes précautions, le potassium étant plus inflammable que le sodium. L'introduction du potassium se fait de façon identique à celle du sodium.

L'amalgame ainsi préparé se présente sous forme d'une masse trop dure pour être utilisable pour nos expériences.

Le mélange est refondu au creuset, nous ajoutons 400 gr. de mercure pur. On chauffe à nouveau et homogénéise le mélange. L'amalgame coulé, au refroidissement cristallise instantanément sous la forme de petits cubes. Il reste dans la cuvette une certaine quantité de mercure non combiné, soit 200 gr. Le poids de l'amalgame formé étant de 1.780 gr., le pourcentage est de :

$$\frac{40 \times 100}{1.780} = 2,25 \%$$

Cet amalgame se présente sous une très belle forme cristalline cubique, très différents de celle en aiguilles de l'amalgame de sodium ; il est inutile de le pulvériser au moment de s'en servir, les cristaux se séparant d'eux-mêmes.

Pour une expérience avec l'amalgame de sodium, nous employons 1 kgr. de ce dernier. Pour une réduction comparable avec le potassium, nous devons prendre :

$$\frac{39 \times 25}{23} = 41 \text{ gr. de potassium}$$

soit :

$$\frac{1.780 \times 41}{40} = 1.800 \text{ gr. d'amalgame à } 2,25 \%$$

RÉDUCTION : Le mode opératoire de réduction du galactose par l'amalgame de potassium est en tous points semblable à celui par l'amalgame de sodium : solution sucrée à 10 0/0 dans laquelle on ajoute l'amalgame par fractions de 50 gr. et neutralisation régulière de l'alcali produit par l'acide sulfurique au 1/5 ; le sulfate de potassium cristallise en partie au cours de l'opération. Il présente un avantage sur celui de sodium, en ce qu'il n'exige qu'un volume d'alcool à 85° (au lieu de deux) pour sa précipitation lors de la séparation des produits obtenus.

La dulcite cristallise très rapidement sous sa forme définitive. Après deux purifications, on obtient le produit fondant à 188°5.

Les résultats sont intéressants. L'opération conduite comme ci-dessus, nous a donné des rendements de 77 à 81 0/0, alors qu'avec l'amalgame de sodium, dans les mêmes conditions, la dulcite obtenue ne dépasse pas 60 à 70 0/0 du galactose mis en œuvre.

RÉDUCTIONS DU GALACTOSE
EFFECTUÉES AVEC L'AMALGAME DE POTASSIUM A 2,25 %.

	I	II
Amalgame	1.800 g.	1.800 g.
Galactose.....	10 g.	10 g.
SO ⁴ H ² au 1/5	175 cc.	150 cc.
Temps de réduction	2 h. 30	2 h. 45
<i>Dosage volumétrique :</i>		
{ Galactose restant	2,3 g.	1,9
{ Sucre réduit	7,7	8,1
{ Rendement %	77	81
Dulcite isolée quantitativement	7,1	7,45
Rendement en poids	71	74,5
<i>Différence % entre :</i>		
{ Dosage volumétrique	6 %	6,5 %
{ Dosage gravimétrique		

CHAPITRE III

L'AMALGAME DE CALCIUM

Historique. — Le calcium est connu à l'état métallique depuis 1808 a été isolé par Davy au moyen du courant voltaïque.

Ce chimiste plaça sur une lame de platine de la chaux humectée et mélangée avec le tiers de son poids d'oxyde de mercure ; la lame fut mise en communication avec le pôle positif de la pile, le pôle négatif plongeant dans un globule de mercure. Il obtint ainsi un amalgame qui, soumis à la distillation, laissait un globule solide très oxydable (116).

C'est à cet auteur que nous sommes redevables des premiers renseignements sur l'amalgamation du calcium.

A la même époque, Tromsdorff réalisa des essais analogues.

C'est à Moissan que revient l'honneur d'avoir étudié la question sous ses différents aspects.

Cet auteur dit que dans une atmosphère de Co^2 on obtient une combinaison avec dégagement de chaleur en triturant un mélange de calcium très divisé et du mercure. A la température ordinaire, la dissolution du calcium dans le mercure se fait peu à peu. Mais il faut une agitation prolongée pour activer la réaction.

La préparation usuelle de l'amalgame de calcium dans le mercure se fait comme suit :

Dans un gros tube à essai on introduit les deux constituants dans la proportion de 2 0/0 environ ; on étrangle le tube en son milieu, étire l'extrémité en une pointe fine, fait le vide et scelle le tube. On amorce la réaction par agitation. La combinaison est complète après vingt-quatre heures.

Pour recueillir l'amalgame, on laisse écouler l'excès de mercure liquide, chauffe légèrement, et au refroidissement il reste un amalgame bien cristallisé.

Cet amalgame en plaques forme des prismes hexagonaux, et est stable dans l'air sec à la température ordinaire, mais à l'air humide, se recouvre d'une pellicule noirâtre, en donnant un mélange de $\text{Ca}(\text{OH})^2$ et de mercure (Moissan, 75).

Cet amalgame sert pour les réductions en liqueur neutre ou faiblement alcaline. Il n'est pas plus actif avec les composés organiques que l'amalgame de sodium.

ESSAI D'AMALGAMATION DU CALCIUM. — Le calcium du commerce se présente sous forme de râpures, dont la surface est toujours légèrement oxydée. Nous avons essayé de l'amalgamer à l'aide d'une solution de chlorure mercurique à 5 0/0, mais il y a attaque très rapide du métal avec formation d'oxyde jaune de mercure. Il est donc impossible d'obtenir un amalgame par ce procédé.

Le calcium étant toujours recouvert de chaux, nous avons voulu travailler sur un métal décapé, afin d'obtenir une action directe par contact. Nous avons donc soumis le calcium à l'action de l'acide chlorhydrique au cinquième, mais dans cette solution nous n'avons pu limiter la réaction, et le métal lui-même se trouve dissous.

Avec l'acide acétique l'attaque est plus lente, mais également illimitée.

Les essais de combinaison par contact direct que nous avons ensuite mis en œuvre, ne nous ont pas satisfaits davantage. Nous n'avons donc pas poursuivi ces recherches d'amalgamation, qui ne donnaient aucun résultat.

ESSAI DE RÉDUCTION AVEC LE CALCIUM MÉTAL. — Nous avons examiné l'action réductrice produite par le métal seul, sans passer par l'amalgame.

Il y a quelques années Marschalk (71) par l'emploi de ce métal a pu transformer de la benzophénone en benzhydrol¹, indiquant l'analogie de réduction avec l'amalgame de sodium.

Pour nos expériences, étant donné que $\text{Ca} = 40$, et afin de maintenir la concordance habituelle de nos opérations, nous avons employé 40 gr. de calcium.

Ce calcium est introduit dans le flacon de réduction par prises de 1 à 2 grammes. Le mélange est constamment neutralisé et amené à réaction légèrement acide par l'addition de SO^4H^2 au cinquième, versé dans le liquide par 4 cmc. environ. On suit la réaction au moyen de quelques gouttes d'alizarine mises dans la solution. Vers le milieu de l'opération, le calcium est introduit par plus grandes quantités, soit 4 à 5 grammes. La réaction devient beaucoup plus rapide, et il faut verser presque continuellement l'acide sulfurique, tout en agitant le flacon pour maintenir l'acidité de la réaction, opération pratiquement assez difficile. Le flacon est plongé fréquemment dans un bain d'eau courante froide pour éviter l'échauffement nuisible à la réduction.

Il est à faire remarquer que le peu de poids du calcium rend l'agitation du mélange plus difficile. Le métal ne brasse pas la masse comme le fait le mercure. Nous avons néanmoins essayé deux opérations ; non seulement, ainsi que l'indique le tableau ci-contre, le temps de réduction est très long, mais les rendements sont fort peu intéressants. Dans ces conditions nous n'avons pas poursuivi les opérations jusqu'à obtention de dulcite pure cristallisée, et nous nous sommes contenté de ces essais.

Nous avons donné précédemment (p. 28) la relation des

1. *Ber.*, 1910, t. 43, p. 641.

essais de Neuberg et Marx avec l'amalgame de calcium et montré qu'il ne nous a pas été possible d'obtenir des résultats analogues.

ESSAIS DE RÉDUCTION DU GALACTOSE
PAR LE CALCIUM MÉTALLIQUE.

	I	II
Calcium	40 g.	40 g.
Galactose	10 g.	10 g.
SO ⁴ H ² au 1/5	280 cc.	350 cc.
Temps de réduction	4 h. 40	4 h. 45
<i>Dosage volumétrique :</i>		
Galactose restant	6,95	6,97 g.
Sucre réduit	3,05	3,03
Rendement %	30,5	30,3

N. B. — Nous n'avons pas continué les opérations jusqu'à obtention de dulcité cristallisée, les rendements n'étant pas intéressants.

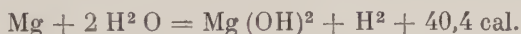
CHAPITRE IV

L'AMALGAME DE MAGNÉSIUM

Le magnésium est un métal blanc d'argent, malléable, ductile, facile à limer et à polir. Il se rencontre à l'état naturel principalement sous forme de silicate, de carbonate double, en dissolution dans les os, à l'état de chlorure, sulfate ou acétate.

Bergmann et Margraff firent ressortir les caractéristiques qui distinguent la magnésie de la chaux. Davy démontra que le magnésium est l'oxyde d'un métal, et Bussy, le premier, isola le magnésium à l'état compact.

Il est tout à fait inaltérable à l'air sec, s'oxyde lentement en surface sous l'influence de l'humidité, se recouvrant d'une croûte blanche contenant un mélange d'oxyde et de carbonate. Il décompose lentement l'eau pure suivant la réaction :



mais le métal se recouvre très vite d'une couche de magnésie insoluble dans l'eau qui le protège contre l'action de ce liquide.

Historique. — Plusieurs auteurs ont étudié les alliages de mercure et de magnésium ; le mode de préparation varie peu dans l'ensemble.

L'amalgamation a d'abord été essayée par Davy qui faisait agir le courant électrique sur un mélange de magnésie et d'oxyde rouge de mercure (33).

Klauer (59) l'a obtenu par double décomposition avec

l'amalgame de sodium ou de potassium agissant sur une solution de $\text{SO}^4 \text{Mg}$.

Fleck, Bassett (42) préparent un amalgame à 2 0/0 en chauffant dans un creuset la quantité voulue de mercure, additionnée de poudre de magnésium ; une fois commencée, la réaction se poursuit d'elle-même, on ajoute le magnésium, jusqu'à ce que la totalité ait été introduite.

Kerp et Böttger opèrent de façon analogue, en chauffant au-dessus de 300° du magnésium pur en rubans avec le mercure ; la réaction se produit sans incandescence. Ils obtiennent ainsi l'amalgame cristallisé Mg Hg^6 .

Evans et Fetch (39) triturent dans un mortier chauffé par l'alcool, du mercure, auquel est ajouté peu à peu le magnésium. Il en résulte un amalgame très bien cristallisé en aiguilles, blanc argent, altérable à l'air, qui a servi aux auteurs dans la réduction du nitrobenzène.

Wurtz dit qu'on obtient un amalgame en chauffant le métal avec du mercure ; à froid, la combinaison se fait cependant, mais avec une extrême lenteur ; au point d'ébullition du mercure, elle a lieu avec énergie. Il ajoute que les affinités du magnésium paraissent activées, lorsqu'il est ainsi combiné.

Le Bon (66) en essayant la combinaison des deux métaux, remarqua qu'une lame de magnésium posée sur un bain de mercure n'est pas attaquée, mais s'il y a une légère pression, l'action commence après quelques heures. Le mercure jouit alors de la propriété de décomposer l'eau à froid et s'oxyde instantanément à l'air ; il suffit pour cela qu'il contienne $1/14.000$ de son poids de magnésium.

Néogi et Nandi (81) mettent dans un Becher 5 0/0 de magnésium en fils avec le mercure et retirent du feu, après avoir chauffé 2 à 3 minutes, la chaleur développée étant suffisante pour entretenir la réaction. Quand le magnésium est dissous, la masse solidifiée en coulant dans une cuvette en porcelaine, on coupe et met en flacon sec. Ces auteurs disent qu'il est inutile et même nuisible d'opé-

rer dans une atmosphère de CO^2 , la masse entière pouvant prendre feu dans ces conditions.

Ils emploient cet amalgame dans la réduction des nitrites et hyponitrites, le préférant à celui du sodium, pour la séparation plus facile de la magnésie qui n'entre pas dans des réactions secondaires.

En Italie, Cambi (22) prépare l'amalgame de magnésium en dissolvant de petits morceaux de ce métal dans du mercure bouillant. Il opère dans un verre d'Iéna en atmosphère d'azote.

De leur côté, Gromberg et Bachmann (44) disent qu'ils n'obtiennent pas de réduction par un amalgame préparé par la chaleur, mais qu'ils réussissent à réduire de la benzophénone, en laissant celle-ci en contact avec le mercure et le magnésium.

Récemment Danilchenko ¹ a réalisé quelques amalgames de magnésium, montrant qu'il pouvait exister quatre combinaisons : $\text{Mg} - \text{Hg}$; $\text{Mg}^2 - \text{Hg}$; $\text{Mg}^3 - \text{Hg}$; $\text{Mg}^4 - \text{Hg}$ dont les deux premières sont fusibles sans décomposition, alors que les autres ne le sont pas.

PRÉPARATION DE L'AMALGAME. — Etant donné le rôle réducteur que joue le magnésium, nous avons poursuivi nos expériences en fabriquant un amalgame de mercure-magnésium, afin de l'essayer dans la réduction du galactose.

Nous nous sommes reporté aux indications données par Néogi et Nandi pour préparer un amalgame à 2,5 0/0 de magnésium :

Le magnésium en rubans, coupé, étant introduit dans le fond du creuset, le mercure versé dessus, la masse est chauffée doucement, en remuant avec un gros agitateur ; le feu est éteint, dès que le mélange commence à se faire ; puis on agite bien le tout et verse dans une cuvette de porcelaine. Après refroidissement, l'amalgame est conservé dans un flacon sec et bien bouché.

¹ J. Soc. Chim. Russie, 1930, t. 62, p. 975. Bull. Soc. Chim., 1931, 4^e série, t. 49, p. 446.

L'amalgame obtenu est gris foncé, de consistance molle, pâteuse, s'oxydant avec une très grande rapidité. On est donc obligé de le préparer juste au moment de l'emploi.

A titre de contrôle nous avons fait un dosage du magnésium dans l'amalgame sous forme de $P^2 O^7 Mg^2$. Nous avons trouvé exactement 2,5 0/0 de ce métal dans l'amalgame.

ESSAI DE RÉDUCTION. — L'essai porte sur 10 grammes de galactose, ainsi que nous le faisons régulièrement. Le flacon étant maintenu dans la glace, nous introduisons 50 grammes d'amalgame. Il se fait immédiatement un dégagement de gaz très violent et se produit une masse grise boueuse se déposant au fond du flacon. Grosse production de chaleur. Le flacon éclate.

Le lendemain nous recommençons notre essai, en introduisant à chaque prise, une quantité bien moindre d'amalgame, soit seulement 5 grammes. Le dégagement de gaz, tout en étant moins important que dans l'essai précédent, demeure assez vif. Nous maintenons rigoureusement dans la glace à cause de l'échauffement. Le flacon est difficile à agiter, car il se produit une volumineuse prise en masse. La réaction est suivie à la touche avec du papier tournesol. L'opération dure quatre heures avec agitation continuelle.

A la fin de l'opération, la masse est difficile à sortir du flacon ; il n'est pas possible de séparer les produits, selon la méthode habituelle. Pour essayer de le faire, nous mettons le tout dans un ballon et chauffons pendant deux heures au bain-marie avec réfrigérant. La décantation restant très mal faite, nous avons attendu un jour ; cependant pour terminer, il a fallu centrifuger ; nous avons alors continué selon la méthode ordinaire.

Toutes ces difficultés n'ont pas favorisé la réduction du galactose : le rendement tout à fait défavorable que nous avons obtenu (25 0/0) ne nous a pas engagé à continuer ces essais. Les résultats en sont consignés plus loin (p. 93) dans le tableau consacré aux réductions par l'amalgame Hg — Na — Mg.

CHAPITRE V

L'AMALGAME D'ALUMINIUM

Historique. — C'est en décomposant le chlorure d'aluminium, en 1827, que Woebler réalisa l'isolement de l'aluminium.

Les efforts tentés par Davy, Berzélius, Oversted pour le séparer de l'alumine à l'aide de la pile avaient été vains ; le métal, mauvais conducteur de l'électricité, s'y opposait. L'étude approfondie de l'aluminium est due à Sainte-Claire Deville qui en industrialisa la préparation.

L'aluminium est un métal blanc bleuâtre, susceptible d'être poli ; il présente une légèreté spécifique remarquable et ne s'oxyde pas à l'air.

PRÉPARATION DE L'ALUMINIUM AMALGAMÉ ET ESSAIS DE RÉDUCTION. — Nous avons suivi à peu près tous les procédés indiqués dans la littérature chimique, depuis de nombreuses années. Ce qui, en général, est appelé « amalgame d'aluminium », n'est en réalité que de l'aluminium amalgamé, chose tout à fait différente ; dans ce dernier cas, la plaque d'aluminium est activée, c'est-à-dire recouverte d'une couche légère de mercure adhérente au métal.

Les mémoires étrangers concernant la question, principalement ceux de Hahn et Thieler (47) et de Wislicenius (113) étudient la préparation de l'aluminium activé.

Hahn indique la préparation d'un amalgame très actif employé en chimie organique. En suivant scrupuleusement ses indications, et essayant de réduire du glucose, nous

avons retrouvé à la fin de l'opération, autant de glucose que nous en avons introduit, et pas trace de sorbite. Le procédé employé était le suivant :

On prend une lame d'aluminium, que l'on décape soigneusement à la soude caustique ; on refroidit rapidement et met en contact avec du chlorure mercurique ; puis on verse rapidement dessus une solution de cyanure de mercure.

Dans notre essai fait suivant les indications précédentes, nous avons opéré sur deux grammes d'aluminium, ajouté 10 cmc. de soude caustique. Une fois la réaction terminée, on refroidit et ajoute :

10 cmc. Hg Cl^2 à 0,5 0/0 et immédiatement ;

10 cmc. Cn Hg à 1 0/0.

Cette solution, présumée réductrice fut versée dans une liqueur contenant 5 gr. de glucose en 50 cmc., le tout mis au bain-marie à 40° avec 10 cmc. de SO^4H^2 au cinquième, et agité fréquemment. Après 15 minutes, on ajoute à nouveau 10 cmc. de SO^4H^2 , pour que la réaction ne s'alcalinise pas. Après deux heures de temps et de nouvelles agitations, nous avons dosé le sucre restant par la méthode G. Bertrand ; sur 1 cmc. de solution nous avons retrouvé exactement les 5 gr. de glucose mis précédemment.

La méthode préconisée n'agit donc aucunement dans ce cas, et dans ces conditions ; peut-être donne-t-elle de meilleurs résultats avec d'autres produits.

PRÉPARATION DE L'AMALGAME D'ALUMINIUM. — Nous avons trouvé des renseignements plus intéressants sur l'amalgame d'aluminium lui-même, dans une étude entreprise par Baille et Fery (3). Ces auteurs opérant dans des tubes de verre épais renfermant des poids déterminés de mercure et d'aluminium chauffés dans un bain de sable ont observé que :

- 1° La dissolution de l'aluminium se produit d'autant mieux que la température est plus élevée : à 100° elle se produit à peine ; à l'ébullition du mercure la combinaison des deux métaux est très vive ;

- 2° Les vapeurs du mercure n'attaquent pas l'aluminium ; c'est le mercure liquide et bouillant qui produit l'amalgamation ;
- 3° La dissolution augmente avec le temps et atteint son maximum après deux heures ;
- 4° Le poids d'aluminium dissous est proportionnel au volume des dissolvants.

L'amalgame obtenu se solidifie en une pâte formée de cristaux surnageant l'amalgame liquide, exactement comme une solution saturée laisse au refroidissement déposer un excès de cristaux.

Caractères de cet amalgame. — Il décompose l'eau à la température ordinaire, comme les amalgames alcalins, et se recouvre de bulles d'hydrogène. Ce corps est un réducteur énergique. Les acides l'attaquent aussi ; en particulier l'acide azotique, qui n'attaque pas l'aluminium pur, dissout complètement l'aluminium amalgamé, car le mercure se porte sur la couche inférieure, au fur et à mesure que la couche superficielle s'est dissoute.

Les lames amalgamées une première fois, ne peuvent l'être une seconde, car les couches d'alumine produites adhèrent fortement au métal et le protègent. Il faut décaper dans un acide les lames ayant déjà servi, après avoir fait disparaître le mercure restant, par la chaleur.

ESSAI PERSONNEL SUR L'AMALGAME D'ALUMINIUM. — Nous aidant des renseignements fournis par Baille, nous avons eu recours à divers moyens pour la préparation de cet amalgame et réalisé l'essai suivant :

Combinaison directe de mercure et d'aluminium. — Utilisant de l'amalgame en lames et ayant pesé 1 gr. 10 de métal, nous l'avons placé dans un fort tube de verre avec 100 gr. de mercure. Le vide étant fait et maintenu pendant toute l'opération, on chauffe deux heures de temps. Après refroidissement, l'ensemble de l'appareil ne présente pas

un grand changement, si ce n'est une légère pellicule en surface. Mais la pesée de la lame d'aluminium n'indique aucune perte de poids. Il n'y a pas eu formation d'amalgame.

N'obtenant aucun résultat, nous avons limité ici nos recherches sur l'obtention de l'amalgame d'aluminium.

III. — RÉDUCTION DU GALACTOSE PAR LES AMALGAMES TRI-MÉTALLIQUES

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION GÉNÉRALE DE CES AMALGAMES

L'étude de la réduction des sucres par les amalgames triples, ceux-ci titrant toujours 2,5 0/0 de sodium et additionnés d'une très faible quantité d'un troisième élément (0,5 ‰ à 5 ‰), constitue la principale partie de notre recherche. Il est intéressant d'observer leur façon de se comporter, chaque métal entraînant avec lui une modification notable dans la marche et le résultat des expériences. Prenant pour terme de comparaison, l'hydrogénation du galactose par l'amalgame de sodium, nous avons étudié successivement l'action des métaux ci-dessous :

Etain	Plomb	Zinc
Bismuth	Aluminium	Antimoine
Magnésium	Cuivre	Cadmium
Argent	Fer	Nickel

La méthode la plus généralement employée pour obtenir les amalgames consiste à mettre en contact avec le mercure, à une température plus ou moins élevée, chacun des métaux convenablement divisés. Damour (27) reconnaissant qu'il ne pouvait réussir ainsi avec les métaux doués d'une très

faible affinité pour le mercure, rechercha si l'électro-chimie ne pouvait lui être d'un grand secours en l'occurrence. Il mit en œuvre le moyen suivant :

1^o Union du mercure avec un métal doué d'une grande affinité pour l'oxygène et jouant ainsi le rôle d'élément électro-positif.

2^o Contact de l'alliage obtenu avec une dissolution neutre ou ammoniacale du métal à combiner,

et obtint des amalgames, tel que celui de nickel qui résiste normalement à cette combinaison.

A. — PRÉPARATION DU MERCURE

Les méthodes générales de purification du mercure ayant été indiquées au début de ce travail (p. 21), nous ne ferons qu'exposer en quelques mots le procédé que nous avons mis en œuvre et qui nous a donné entière satisfaction pendant toute la durée de nos expériences.

Nous avons utilisé une combinaison des deux procédés d'oxydation et de distillation.

Le mode opératoire est le suivant :

Le mercure provenant de la destruction des amalgames, bien lavé à l'eau distillée, au moyen d'un entonnoir à robinet est mis en contact pendant 24 heures avec de l'acide azotique au cinquième. Nous traitons à chaque opération environ 2 à 3 kgr. de métal ; puis celui-ci est introduit dans un flacon épais, fermé par un bouchon de caoutchouc, muni de deux tubulures : l'une reliant l'appareil avec une trompe à vide qui aspire l'air de la bouteille, l'autre mettant en communication l'air extérieur avec le mercure, dans lequel elle plonge. Le mercure est recouvert successivement d'acide azotique au cinquième, puis d'eau distillée renouvelée deux fois, chacun de ces contacts durant 48 heures environ avec aspiration constante, réglée à une bulle par seconde environ. L'action de l'acide et de l'air détermine l'oxydation du métal étranger introduit dans l'amalgame utilisé.

Le mercure séparé est ensuite versé dans un entonnoir muni d'un papier filtré, percé d'un trou d'aiguille ; il coule goutte à goutte, ce qui élimine à la fois les traces d'eau restant dans le métal et les impuretés de surface. Le mercure est alors soumis à la distillation dans le vide, dans un appareil en verre entièrement soudé à la lampe.

Nous avons utilisé un modèle très simple, construit en verre d'Iéna, qui ne fonctionne pas à gros débit, mais donne du mercure très pur.

Il se compose essentiellement de deux tubes de verre, l'un pour l'arrivée du mercure sale, l'autre pour la réception du métal propre, communiquant à la partie supérieure par un renflement servant de chambre barométrique dans laquelle le mercure distille, et muni d'une ampoule à pointe étirée qui sert à faire le vide pour le remplissage de l'appareil ¹.

Le réservoir de mercure sale, relié au tube d'arrivée par sa partie inférieure, peut être fixé à diverses hauteurs, au moyen d'un support, au fur et à mesure que le mercure distille. La chambre barométrique est entourée d'une toile métallique et chauffée au gaz. Le tout de dimensions peu encombrantes, fixé sur une planchette, est maintenu contre un mur quelconque.

L'appareil presque constamment en marche nous a fourni tout au long de notre travail, tout le mercure nécessaire, sans aucun incident, soit en moyenne 500 gr. de mercure par jour.

B. — PRÉPARATION DES AMALGAMES

Pour la préparation de nos amalgames tri-métalliques, deux cas sont à envisager, suivant que le métal est susceptible ou non, de s'allier directement au mercure :

1. Cette pointe est assez longue pour que, en cas d'accident, on puisse la briser, rétablir le vide et sceller à nouveau.

1. Plomb	Zinc	Bismuth
Etain	Antimoine	Magnésium
Cadmium	Argent	Cuivre
2. Fer	Nickel	

Lorsque la combinaison est possible directement, le métal est réduit en poudre, au mortier ou à la râpe ; la quantité pesée est introduite dans une petite capsule de porcelaine sur laquelle on verse 100 gr. environ de mercure. A l'aide d'une baguette de verre, on agite et chauffe très légèrement sur veilleuse Bunsen si c'est utile ; en général, le mélange s'effectue très rapidement. Pendant ce temps, la quantité de mercure nécessaire à l'amalgame versée dans le creuset en terre réfractaire est chauffée sous une hotte ; on ajoute le mélange des deux métaux et agite le tout. Le feu est éteint, lorsque la température extérieure atteint environ 50°, et on introduit le sodium, par fragments, dans la proportion de 2,5 %, comme dans le cas d'un amalgame simple. La déflagration, à ce moment, est plus ou moins vive, selon l'élément introduit, et il est prudent de prendre des précautions contre les projections. Le produit, convenablement trituré, est alors coulé dans une cuvette en porcelaine, où il se solidifie au refroidissement, accusant diverses formes, suivant le métal étranger.

Souvent nous avons préparé 2 à 3 kgrs. d'amalgame dans une même opération ; mais par la suite, nous avons jugé préférable de le fabriquer kilog par kilog, le pourcentage de métal variant assez fréquemment, et quelques amalgames, tel que celui de bismuth, ne se conservant que pendant un temps très court.

Dans le cas du fer et du nickel, nous avons dû recourir à un intermédiaire, en l'espèce une solution saline du métal considéré, que nous traitons ensuite par l'amalgame de sodium. Pour le détail de la préparation, nous renvoyons aux chapitres concernant ces métaux.

Quant au calcium, on a vu dans un chapitre précédent (p. 58), que malgré de nombreux essais, nous n'avons pu

obtenir de combinaisons définies de ce métal avec le mercure d'après les méthodes indiquées. Il en a été de même avec l'aluminium (p. 65), qui en dépit d'expériences répétées n'a pu nous conduire à un amalgame bi ou tri-métallique.

CHAPITRE II

L'AMALGAME DE PLOMB

Historique. — Les amalgames de plomb ont été peu étudiés.

Regnault (85) a constaté que l'union du mercure avec ce métal se faisait avec absorption de chaleur.

Daniell (29) a remarqué qu'une baguette de plomb plongée dans le mercure pendant dix heures, présente à la surface de séparation un anneau de cristaux blancs d'argent, qui ne sont autre chose qu'un amalgame de métal.

Böttger (12) prépare un amalgame de plomb en traitant une solution concentrée d'acétate de plomb par l'amalgame de sodium.

Becquerel (5) fait agir du chlorure mercurieux sur du plomb en feuilles.

Schumann (99) électrise une solution de nitrate de plomb avec une cathode de mercure.

Sérullas (102) a fait une remarque intéressante sur la possibilité de déceler de très petites quantités de plomb dissoutes dans le mercure ; en ajoutant un peu d'amalgame de potassium, il apparaît, à la surface du mercure, une poudre noire très fine. Il se forme de même une poudre grise, lorsqu'on ajoute dans un flacon un peu d'amalgame de plomb en présence de vapeur d'eau. Cet amalgame agité avec de l'eau acidulée et au contact de l'oxygène de l'air, fournit de l'eau oxygénée.

AMALGAME TRIPLE DE PLOMB

Le plomb employé est du plomb pur délivré en cylindres par le commerce ; la surface se trouvant toujours légèrement oxydée, on râpe et laisse de côté les parties superficielles. La quantité de plomb nécessaire pour l'amalgame est réduite en poudre fine à l'aide de la râpe ou de la lime.

PRÉPARATION DE L'AMALGAME. — Dans une capsule de porcelaine on met le plomb pulvérisé, sur lequel on verse une petite quantité de mercure. — 50 à 100 gr.

On chauffe légèrement sur veilleuse Bunsen, en remuant constamment avec une baguette de verre. Le mélange s'opère très facilement. Quand la combinaison est terminée, on verse le produit dans le creuset qui contient déjà le reste du mercure nécessaire à l'opération. On chauffe, remue le mélange et ajoute le sodium, soit 25 gr. pour 1.000 comme d'habitude. Au refroidissement, on obtient un amalgame bien cristallisé.

AMALGAMES UTILISÉS. — Suivant ce procédé, nous avons d'abord fait un amalgame à 1 ‰ de plomb qui nous a donné des résultats très satisfaisants. L'hydrogénation du galactose s'effectuait avec des rendements de l'ordre de 80 0/0 à 90 0/0.

En dehors du gros intérêt présenté par le résultat de l'opération elle-même, il faut également mentionner la rapidité avec laquelle cet amalgame produit de la dulcite pure. Dès la première cristallisation, celle-ci se présente sous une belle forme ; il suffit d'une ou deux purifications au maximum pour obtenir le produit cristallisé, fondant à 188°5.

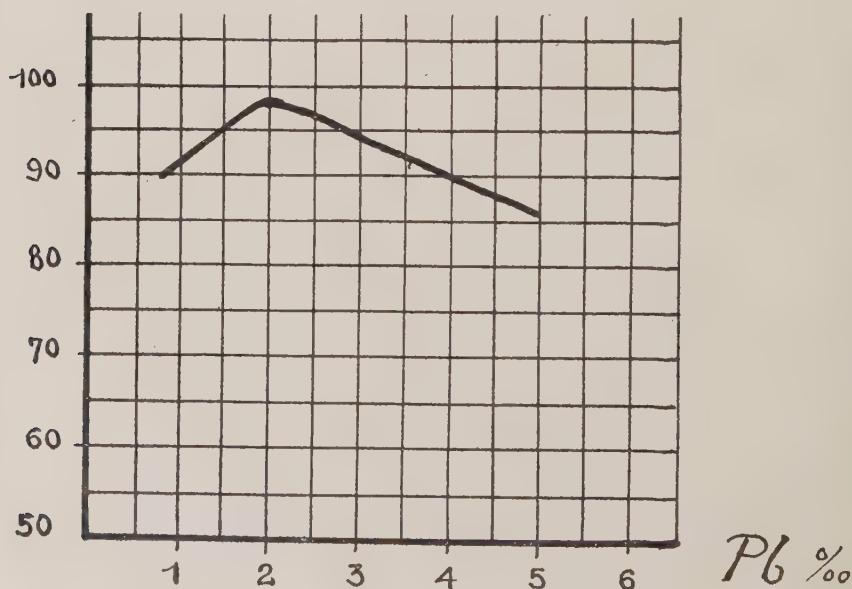
Puis recherchant si l'addition, en quantités variables, de ce métal était susceptible de faire varier les rendements des expériences, nous nous sommes préoccupés de faire des amalgames à diverses teneurs en plomb.

C'est ainsi que nous en avons préparé un à 5 ‰. Cet amalgame se présente sous une forme très dure, peu maniable, difficile à pulvériser, et se décomposant très lentement dans la solution à réduire, ce qui rend l'opération assez pénible.

Prenant un chiffre intermédiaire, nous nous sommes arrêtés à une teneur en plomb de 2 ‰ qui nous a donné, dès les premières expériences, des résultats des plus intéressants. Cet amalgame lui-même présente un bel enchevêtrement de cristaux cubiques qui se séparent très facilement.

Dans le tableau ci-contre, on verra combien cet amalgame est favorable à l'hydrogénation des sucres : le rendement normal par l'amalgame de sodium étant de 50 à 60 0/0, nous atteignons ici un chiffre pouvant dépasser 90 0/0. La courbe présente un maximum très net pour une teneur en métal de 2 ‰.

Dulcité
%



RÉDUCTIONS DE GALACTOSE PAR LES AMALGAMES TRIPLES : Hg-Na-Pb, A DIVERSES TENEURS EN PLOMB.

	Na : 2,5 % — Pb : 1 %		Na : 2,5 % — Pb : 5 %			Na : 2,5 % — Pb : 2 %	
	I	II	I	II	III	I	II
Amalgame	1.000 g.	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Galactose	40 g.	40	40	40	40	40	40
SO ⁴ H ² au 1/5	122 cc.	123 cc.	190 cc.	155 cc.	165 cc.	190 cc.	205 cc.
Temps de réduction	3 h.	3 h. 30	3 h. 15	5 h. p ^r les 2 opérat.		4 h. 1/2 p ^r les 2 opérat.	
<i>Dosage volumétrique :</i>							
{ Sucre restant.....	indosable	1,09 g.	indosable	1,80	indosable	indosable	indosable
{ Sucre réduit.....	entre 9 et 10 gr.	9,01 gr.	entre 9 et 10 gr.	8,20 gr.	entre 9 et 10 gr.	entre 9 et 10 gr.	entre 9 et 10 gr.
{ Rendement %	> 90	90,1	> 90	82	> 90	> 90	> 90
<i>Dosage gravimétrique :</i>							
Dulcité isolée.....	7,65 g.	7,50 g.	7,6	7,75	7,90	8,9	9,00
Rendement %	76,5	75	76	77,5	79	89	90

Remarquer la progression croissante des rendements de gauche à droite du tableau.

CHAPITRE III

L'AMALGAME DE ZINC

Historique. — Quelques auteurs ont réalisé des amalgames au zinc, et cela dans un but différent du nôtre ; ils les destinaient, en général, aux usages électriques.

La méthode la plus généralement employée pour obtenir les amalgames consiste à mettre en contact avec le mercure, à une température peu élevée, le métal convenablement divisé.

Daniell (29) plongeant une baguette de zinc dans le mercure, vit la partie immergée se recouvrir de cristaux en forme de tables à six pans, dont le nombre et la grosseur augmentaient de bas en haut.

Regnault (89) constata que l'union du zinc et du mercure se produit avec absorption de chaleur.

Böttger (12) prépara un amalgame riche en zinc, en faisant fondre le métal dans une cuiller de fer, et introduisant ensuite le mercure avec précaution au moyen d'un tuyau de pipe, en remuant le mélange. L'alliage, refroidi, à 2 p. de zinc pour 1 p. de mercure, était blanc argent, cassant et très pulvérisable ; il servait pour des coussins de machines électriques.

Cet auteur dit qu'on obtient aussi un amalgame de zinc en traitant une solution concentrée de sulfate de zinc par l'amalgame de sodium. On peut encore dissoudre dans du mercure chaud du zinc en petits morceaux, ou fondre ensemble les deux composants.

D'après Damour (27), le zinc s'unit au mercure avec une grande facilité ; il suffit de mettre ces deux métaux en con-

tact à une température un peu inférieure à celle de l'ébullition du mercure pour que la combinaison se produise. A la température ordinaire, l'amalgame formé de 6 p. de mercure pour 1 p. de zinc est solide et grenu, et se laisse écraser sous le marteau. Il est de couleur blanc étain et se conserve dans l'air sec sans altération.

Nous citerons encore l'amalgame de Kienmayer, riche en zinc et formé de :

2 p. Hg. — 1 p. Zn. — 1 p. Sn.

Chauffé fortement, il laisse échapper du mercure, décrépite au rouge sombre et brûle avec un vif éclat à plus haute température.

AMALGAME TRIPLE AU ZINC

Pour la préparation de cet amalgame, nous nous sommes servis du zinc pur en grenailles. En chauffant dans une petite capsule de porcelaine la quantité de zinc avec une partie du mercure nécessaire, et remuant avec une baguette de verre, le mélange s'effectue rapidement. Le tout est ensuite versé dans le creuset avec le reste du mercure, et le sodium est introduit en suivant toujours la même méthode.

Nous avons de cette façon préparé deux séries de produits :

un amalgame à 1 ‰ de zinc et 2,5 0/0 de sodium, blanc argent, bien cristallisé en aiguilles ;

un autre à 4 ‰ de zinc, plus dur, et de même aspect.

Nous n'avons pas essayé d'autres pourcentages, les essais n'ayant donné aucun résultat digne d'intérêt : la transformation de galactose en dulcite à l'aide de ces amalgames n'a jamais dépassé 40 0/0 dans l'ensemble des opérations, ainsi qu'on peut s'en rendre compte par le tableau ci-joint.

RÉDUCTIONS DE GALACTOSE PAR LES AMALGAMES DE ZINC.

	Na : 2,5 % — Zn 1 o/oo			Na : 2,5 % — Zn : 4 o/oo	
	I	II	III	I	II
Galactose	10 g.	10 g.	10 g.	10 g.	10 g.
SO ⁴ H ² au 1/5	185 cc.	185 cc.	210 cc.	130 cc.	140 cc.
Temps de réduction . .	5 h. p. les deux		3 h.	4 h. 40 p. l. deux	
<i>Dosage volumétrique :</i>					
Sucre restant	5,96 g.	6,8	5,5	5,5	4,75
Rendement %	40,4	32	45	45	52,5
	les 3 opérations réunies				
Dulcite isolée	8,50			3,7	4,0
Rendem. quantitatif .	28,3 %			37 %	40 %

CHAPITRE IV

L'AMALGAME D'ÉTAIN

Historique. — L'étain, métal blanc bleuâtre, autrefois dénommé Jupiter par les alchimistes, s'unit très facilement au mercure ; il présente de grandes analogies avec le zinc sous ce rapport.

C'est Daniell (29) qui a remarqué qu'en plongeant incomplètement un morceau d'étain dans du mercure, il se formait sur l'étain et à la surface du mercure des cristaux tabulaires ; la masse entière de l'étain était saturée de mercure, mais la partie plongée restait la plus attaquée.

Böttger obtint un amalgame d'étain sous forme d'un liquide épais, en décomposant une solution concentrée de chlorure stanneux par l'amalgame de sodium.

De nombreux amalgames ont été fabriqués à des titres variant de 1 p. de Sn pour 10 p. de Hg, forme liquide, à 1 p. de Sn. pour 3 p. de Hg, forme solide cristallisant en cubes.

Tous sont brillants et inaltérables à l'air. Ils ont été destinés à divers usages : à l'étamage des glaces, à l'obturation de caries dentaires, soit seuls, soit associés au cadmium, et employés en thérapeutique comme vermifuges ¹.

AMALGAME TRIPLE D'ÉTAIN

L'amalgame d'étain que nous avons préparé est très proche de celui de zinc ; il se fait de la même façon, avec autant de facilité ; son aspect est très voisin de celui de l'amalgame de sodium.

1. Trois parties de Sn pour une partie de Hg. On verse le mercure dans l'étain fondu au préalable, mélange, laisse refroidir et pulvérise.

Le métal employé se présentait sous forme de cylindres ; il se réduisait en poudre très aisément au moyen de la lime ; c'est ainsi qu'au moment de l'emploi, nous en prenions la quantité juste nécessaire à l'amalgamation. La réduction s'opérait normalement selon la méthode indiquée, sans échauffement notable et la séparation des produits n'offrait ensuite aucune difficulté.

De même que pour le zinc, nous n'avons pas prolongé nos essais au-delà de deux réductions pour chaque pourcentage. A 1 ‰ et 2 ‰, les résultats assez nets et concordants obtenus rapidement ont montré l'inutilité de continuer des opérations dont les rendements en dulcite oscillaient entre 20 à 50 0/0, ce qui montre l'influence défavorable de l'étain dans les réactions d'hydrogénation, fait qui, d'ailleurs, avait été observé par Aschan, il y a quelques années (1).

Ce chimiste conte qu'il a utilisé de nombreux kilogrammes de sodium en pure perte et perdu plusieurs semaines sur une recherche. Il ne pouvait obtenir l'hydrogénation d'une substance, l'amalgame préparé par ses soins l'ayant été dans un récipient recouvert d'émail stanneux dont l'étain avait pénétré l'amalgame.

RÉDUCTIONS DE GALACTOSE PAR L'AMALGAME TRIPLE D'ÉTAIN.

	Na : 2,5 ‰ — Sn : 1 ‰		Na : 2,5 ‰ — Sn : 2 ‰	
	I	II	I	II
Galactose	10 g.	10 g.	10 g.	10 g.
SO ⁴ H ² au 1/5	230 cc.	245 cc.	245 cc.	230 cc.
Temps de réduction	5 heures		4 h. 30	
<i>Dosage volumétrique :</i>				
Sucre restant	4,25 g.	4,23 g.	7,20 g.	7,00 g.
Rendement %	57,5	57,3	28	30
<i>Dosage gravimétrique :</i>			4,25 g. 21 %	
Dulcite isolée	5,15 g.	5 g.		
Rendement quantitatif ..	51,5 %	50 %		

CHAPITRE V

L'AMALGAME DE BISMUTH

Plusieurs auteurs ont étudié l'amalgame de bismuth ; l'un d'eux, récemment, l'a même utilisé pour réduire de l'acétate basique de fer en solution chlorhydrique (104).

Historique. — Des amalgames à diverses teneurs en bismuth ont été préparés suivant des modalités variant avec leurs auteurs.

- 1° Moissan l'obtient en versant du bismuth fondu dans du mercure chauffé, pressant ensuite la masse au travers d'une peau de chamois pour enlever l'excès de mercure ; le corps ainsi préparé a pour formule Hg Bi^3 .
- 2° Böttger le prépare en traitant le nitrate basique de bismuth humecté d'eau, ou l'azotate acide, par l'amalgame de Na.
- 3° Schumann dissout des morceaux de bismuth dans du mercure chauffé, ou bien traite comme Böttger le nitrate de bismuth par l'amalgame de Na.
- 4° Wurtz prépare un amalgame de bismuth par chauffage de poids égaux des deux métaux ; il obtient au refroidissement des cristaux octaédriques d'amalgame cristallisé.

L'amalgame de bismuth est récemment entré dans la thérapeutique (51). Dans ce but, on le prépare à partir de 75 gr. de Bi et 25 gr. de Hg, en chauffant les deux constituants au bain de sable, vers 350° dans un courant d'acide

carbonique. Ce produit peut être aisément porphyrisé et incorporé au mélange huileux qui donne une suspension injectable titrant 40 %.

Caractères. — L'amalgame obtenu avec une p. de bismuth pour quatre de mercure est très fusible et possède la propriété d'adhérer énergiquement aux corps solides ; il suffit de promener cet alliage fondu dans un ballon de verre sec et chaud pour l'étamer en quelques instants.

D'après Merz et Weith, l'amalgame de bismuth perdrait son mercure en presque totalité aux environs de la température d'ébullition du mercure (72).

Lorsqu'on agite à l'air du mercure contenant seulement 1/8000 de bismuth, celui-ci se sépare sous forme d'une poudre noire (Lucas).

Sérullas (103) dit qu'on peut reconnaître une partie de bismuth noyée dans 1.200.000 de mercure, en agitant ce mélange avec de l'amalgame de potassium et de l'eau : on voit s'élever du sein de la masse une poudre noire, mélange de bismuth et de mercure divisé, qui vient se placer à la surface ou adhère aux parois du verre.

Si l'on agite pendant quelques minutes au contact de l'air et de l'eau, l'amalgame de bismuth, il y a formation d'eau oxygénée, surtout si l'eau employée est acidulée par l'acide sulfurique (Schönbein).

AMALGAMES TRIPLES DE BISMUTH

Le bismuth employé pour la fabrication de nos amalgames est un métal brillant, blanc argent, avec reflets dorés ; il se ternit à l'air à la température ordinaire.

On le pulvérise facilement au mortier de fer ; c'est sous cette forme que nous prenions les quantités nécessaires à nos manipulations.

L'amalgame se fait très normalement suivant la méthode habituelle. Le métal agité à chaud (sur veilleuse Bunsen) avec un peu de mercure dans une capsule de porcelaine est

ensuite incorporé à la totalité du mercure dans le creuset où l'on prépare l'amalgame. Le mélange se fait très aisément ; on obtient au refroidissement un produit assez dur, très bien cristallisé en aiguilles.

Préparant d'abord un amalgame à 1 ‰ de métal, nous en avons fait 2 kgr.

La réduction du sucre s'opère sans difficulté ; la réaction est suivie à la phtaléine et le milieu neutralisé à l'acide sulfurique au 1/5.

À la fin de l'opération, on sépare facilement le bismuth sous forme d'une poudre noirâtre qui surnage le liquide. Il est donc simple d'obtenir successivement la poudre métallique, puis le liquide de réduction contenant à l'état de solution :

du galactose non réduit,
de la dulcite,
du sulfate de sodium
et le mercure.

La poudre de bismuth et le mercure sont lavés comme d'habitude, les eaux de lavage réunies au liquide de réduction. L'opération se continue suivant la méthode générale jusqu'à obtention de dulcite cristallisée.

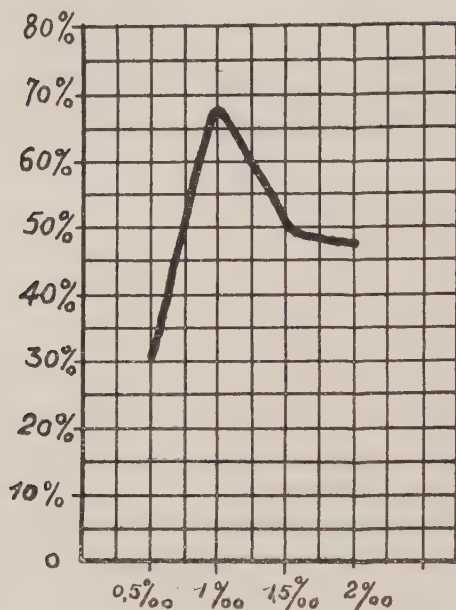
Ayant commencé par un amalgame à 1 ‰ de bismuth, assez dur, de couleur terne et celui-ci ayant donné de suite des résultats intéressants pour un premier essai, avec un rendement moyen de 69 ‰, nous pensions qu'en augmentant la dose de métal, la réduction suivrait une progression analogue.

Nous avons donc fabriqué un amalgame à 2,5 ‰, mais celui-ci était si dur, qu'il n'a pas été possible de s'en servir. Nous nous sommes donc contenté d'un amalgame à 2 ‰. Le rendement ne fut pas celui que nous escomptions ; il était tombé au-dessous de la normale ; aussi après trois essais se confirmant, nous avons cherché d'autres pourcentages, afin de pouvoir établir la courbe de rendement.

Nous avons repris une dose plus faible que celle employée

dans le premier essai et préparé un amalgame à 0,5 ‰. Cette fois le rendement est tombé complètement ; nous avons obtenu dans nos essais de 20 à 30 % de dulcite. La courbe semblait donc indiquer un maximum aux environs de 1 ‰ ; nous voulions le préciser et, dans ce but, sommes passé à un chiffre intermédiaire de 1,5 ‰ de bismuth dans l'amalgame.

RENDEMENT
EN DULCITE



TENEURS EN BISMUTH
DE L'AMALGAME

COURBE DE RENDEMENT.

Mais ici les essais furent moins concordants dans leurs résultats, nous avons multiplié les expériences dans l'espoir de voir les chiffres se stabiliser, mais nous avons dû cependant nous contenter d'une marge assez étendue.

Les quatre séries d'opérations à 0,5 ‰, 1 ‰, 1,5 ‰, 2 ‰ de bismuth sont néanmoins concluantes et nous ont permis d'établir une courbe de rendement suivant la teneur en métal de l'amalgame, avec un maximum à 1 ‰. Il est indéniable à la lecture de la courbe que la quantité de bis-

muth employée joue un rôle très important dans la réduction du sucre, rôle activant ou néfaste suivant le cas.

RÉDUCTIONS DE GALACTOSE PAR L'AMALGAME TRIPLE Hg-Na-Bi.

	Na : 2,5 % — Bi : 0,5 o/oo		Na : 2,5 % — Bi : 1 o/oo		Na : 2,5 % — Bi : 1,5 o/oo				Na : 2,5 % — Bi : 2 o/oo		
	I	II	I	II	I	II	III	IV	I	II	III
Galactose	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
SO ₄ H ² au 1/5	245 cc.	210 cc.	215 cc.	175 cc.	170 cc.	152 cc.	210 cc.	170 cc.	150 cc.	210 cc.	150 cc.
Temps de réduction	2 h. 15	2 h. 15	2 h. 50	2 h. 40	2 h. 05	2 h. 15	2 h.	1 h. 50	2 h. 30	2 h. 30	2 h.
<i>Dosage volumétrique</i>											
Sucre restant	6,9 g.	7,7 g.	3,4 g.	2,8 g.	6,5 g.	5,9 g.	3,1 g.	4,5 g.	5,2 g.	5,9 g.	5,00
Rendement %	31	23	66	72	35	41	69	55	48	41	50

CHAPITRE VI

L'AMALGAME D'ALUMINIUM.

ESSAIS D'AMALGAME TRI-MÉTALLIQUE.

On a vu précédemment que nos expériences sur l'amalgame d'aluminium sont restées infructueuses. Conservant encore quelque espoir de réussite, nos recherches ont alors porté sur la préparation de l'amalgame : mercure-sodium-aluminium par la méthode indirecte.

COMBINAISON DE L'ALUMINIUM ET DE L'AMALGAME DE SODIUM.

Premier essai. — Dans un gros tube en verre vert, nous introduisons une lame d'aluminium bien décapée, pesant 0 gr. 90, puis immédiatement dessus 100 gr. d'amalgame de sodium pulvérisé ; le vide est fait dans le tube ; le chauffage est poursuivi pendant deux heures, en maintenant le mercure à ébullition tranquille et constante. Pendant le refroidissement le tube se casse. Il y a présence d'alumine, de mercure liquide et de soude.

Un *deuxième essai* donne le même résultat.

Troisième essai. — Nous faisons une nouvelle expérience, en multipliant les précautions. Nous opérons cette fois sur 0,95 gr. d'aluminium et 100 gr. d'amalgame de sodium. Le tube a été entouré d'une toile métallique et nous chauffons très lentement, avec une veilleuse, au début, pour atteindre progressivement la température d'ébullition du mercure.

Après deux heures de chauffage, puis laissant le refroidissement s'opérer très lentement, nous voyons apparaître un produit assez compact dans le tube, c'est peut-être l'amalgame cherché. La masse légèrement chauffée peut être enlevée du tube et versée dans un flacon ; il reste la lame d'aluminium, que nous pesons, et nous retrouvons exactement 0,95 gr. de métal. Il n'y a donc eu aucune combinaison, et nous n'avons pas continué nos recherches au delà de ce stade.

CHAPITRE VII

L'AMALGAME D'ANTIMOINE

Historique. — Ce métal, dont on connaissait depuis longtemps les minerais, fut décrit pour la première fois par Basile Valentin, au ^{xv}^e siècle, dans son ouvrage *Carvus triumphalius antimonii*. Son nom est attribué à l'action funeste qu'il aurait eu sur des moines étudiant ses propriétés.

Ce métal a donné lieu à des recherches infinies de la part des alchimistes, et son emploi devint bientôt si répandu en médecine que le Parlement dut en interdire l'usage.

C'est un métal blanc bleuâtre, assez brillant et bien cristallisé, quand il est pur. Il se combine avec la plupart des métaux, et de très nombreux alliages d'antimoine ont été étudiés.

Schumann prépara un amalgame épais, en broyant de la poudre d'antimoine humide, dans la proportion de 56 %, avec l'amalgame mou de sodium. Par expression il obtint une masse grise, molle, à éclat métallique inaltérable à l'air.

Un ancien procédé consistait à broyer deux parties d'antimoine pour une partie de mercure en présence d'acide chlorhydrique (Rudolfi); cependant divers auteurs prétendent n'avoir jamais obtenu de combinaison définie par cette méthode.

L'électrolyse du chlorure d'antimoine donne un amalgame, mais qui se trouve mélangé à différents produits secondaires de réaction.

Böttger (12) en faisant agir de l'amalgame de sodium sur une solution saturée d'émétique, a trouvé à la fin de l'opération des écailles d'un gris foncé, mais n'a pas obtenu d'amalgame.

Mannheim (70) fait passer de l'hydrogène antimonie sur du chlorure mercurique finement pulvérisé et mélangé à du sable sec et des morceaux de verre, en soumettant le tout à une agitation constante. Il lave à l'alcool absolu, sèche dans le vide et obtient ainsi une poudre gris foncé, que l'acide azotique transforme en azotate mercurique et acide antimonique.

AMALGAME TRIPLE D'ANTIMOINE

L'antimoine employé dans nos recherches, se présente sous une belle forme brillante, à texture cristalline qui le rend cassant et facile à pulvériser. Nous le réduisons sous forme de poudre pour nos essais, et opérant suivant la méthode habituelle, nous commençons par préparer un amalgame à 1 ‰ d'antimoine.

Les quantités à mettre en présence étaient donc pour 3 kgs.

Mercure	2.822 gr.
Sodium.....	75 gr.
Antimoine	3 gr.

La poudre d'antimoine se mélange assez difficilement au mercure et forme une pellicule en surface ; nous avons dû triturer assez longtemps pour préparer un mélange convenable.

L'amalgame obtenu à la fin de l'opération était bien cristallisé en aiguilles. Il noircit assez rapidement ; il ne faut donc pas en préparer de grandes quantités à l'avance.

La réduction se fait facilement et en un temps plutôt court. L'opération terminée, la séparation des divers produits s'opère bien, l'antimoine réapparaît sous forme de poudre noirâtre restant à la surface du liquide. Les rendements en dulcite sont tout à fait mauvais, très nettement

inférieurs à ceux des opérations effectuées avec l'amalgame de sodium seul.

Les chiffres obtenus se sont montrés constants dans les diverses réductions, se maintenant régulièrement aux environs de 27 %. On peut conclure que l'addition de 1 ‰ d'antimoine à l'amalgame de sodium rend nettement défavorable la transformation du galactose en dulcite.

Poursuivant nos essais, nous avons ensuite préparé un amalgame à 3 ‰ d'antimoine. Les rendements, bien que supérieurs à ce qu'ils étaient précédemment, restaient voisins de 40 %, c'est-à-dire toujours au-dessous de la normale.

L'augmentation de la teneur en antimoine de l'amalgame ayant été consécutive à un meilleur rendement, nous avons essayé de fabriquer un produit plus riche, espérant prolonger l'allure croissante de la courbe.

Nous avons préparé 2 kgr. d'un amalgame à 5 ‰, déjà très dur. Mais contrairement à nos prévisions, les rendements, au lieu d'augmenter, ont nettement baissé et sont tombés à un chiffre inférieur à celui des amalgames à 1 ‰ de métal.

Les résultats, très concordants dans l'ensemble, nous permettent d'établir le tableau ci-dessous, montrant facilement le rôle défavorable joué par l'antimoine dans la réduction du galactose. Au cours de ces opérations avec l'antimoine, nous avons recueilli à chaque essai, la poudre brun noir, dont nous avons parlé précédemment. Nous l'avons lavée à l'eau distillée ; il est assez difficile de la filtrer ; aussi, l'avons-nous recueillie par centrifugation. Après essorage, et lavage à l'alcool à 80°, nous l'avons mise à dessécher dans le vide sulfurique ; nous avons recueilli 8 gr. 15 de produit sec, mis de côté pour une analyse ultérieure.

RÉDUCTIONS DE GALACTOSE PAR L'AMALGAME TRIPLE : HG-NA-SB.

	Na : 2,5 % — Sb : 1 o/oo			Na : 2,5 % — Sb : 3 o/oo			Na : 2,5 % — Sb : 5 o/oo	
	I	II	III	I	II	III	I	II
Galactose	40 g.	40 g.	40 g.	40 g.	40 g.	40 g.	40 g.	40 g.
SO ⁴ H ² au 1/5	175 cc.	175 cc.	240 cc.	240 cc.	245 cc.	202 cc.	225 cc.	220 cc.
Temps de réduction	1 h. 40	1 h. 40	1 h. 30	1 h.	1 h. 10	1 h. 20	1 h. 40	1 h. 35
<i>Dosage volumétrique :</i>								
Sucre restant	7,29 g.	7,17 g.	7,47 g.	5,91 g.	5,76 g.	6,06 g.	7,47 g.	7,82 g.
Rendement %	27,1	28,3	25,3	41,9	42,4	39,4	25,3	21,8
<i>Dosage gravimétrique :</i>								
Dulcite isolée	1,95 g.	1,98 g.	1,5 g.	3,62 g.	3,68 g.	3,02 g.		
Rendement %	49,5 %	49,8 %	15 %	36,2 %	36,8 %	30 %		

CHAPITRE VIII

L'AMALGAME DE MAGNÉSIUM

L'étude générale de l'amalgame de magnésium ayant été faite lors de la relation des essais de réduction par l'amalgame simple, nous n'envisagerons ici que l'amalgame trimétallique mercure-sodium-magnésium.

Nous avons commencé nos essais d'amalgamation avec de la poudre de magnésium. Celle-ci, bien dégraissée à l'éther, est traitée suivant la méthode générale indiquée. Le mélange se faisait assez mal. L'introduction du sodium dans le creuset provoquait chaque fois la lueur vive du magnésium.

La réduction avec cet amalgame était longue et difficile. Il s'éliminait au fur et à mesure de l'expérience une poudre gris-brun que nous avons déjà trouvé mentionnée par un auteur ¹. Il la supposait formée de :



Nous avons effectué trois réductions avec l'amalgame trimétallique à 1 ‰ de magnésium.

Par la suite, les essais d'amalgamation avec la poudre ne donnant pas satisfaction, nous avons cherché une autre forme. Cette dernière avait l'inconvénient de rester en surface, de s'oxyder et de se dissoudre difficilement dans le mercure.

Le magnésium en plaques ou en cylindres ne convenait

1. Kremann et Muller, *Z. Metallkunde*, 1920, 12, 303, 12.

RÉDUCTIONS DE GALACTOSE PAR LES AMALGAMES DE MAGNÉSIUM.

	Amalgame de magnésium à 2,5 %	Amalgames triples : Hg-Na-Mg					
		Na : 2,5 % — Mg : 10/100			Na : 2,5 % — Mg : 30/100		
		I	II	III	I	II	III
Galactose.....	10 g.	10 g.	40 g.	10 g.	10 g.	40 g.	10 g.
SO ⁴ H ² au 1/5	265 cc.	245 cc.	203 cc.	280 cc.	285 cc.	487 cc.	232 cc.
Temps de réduction	4 h.	2 h.	2 h. 15	2 h.	3 h.	2 h. 40	2 h.
<i>Dosage volumétrique :</i>							
Sucre restant	7.65 g.	6.16 g.	7.53 g.	7.54 g.	6.2 g.	7.61 g.	7.68 g.
Rendement %	23.5	38.4	24.7	24.6	38	23.9	23.2

pas, car il est trop dur. Sous cette dernière forme les petits fragments se dissolvent parfaitement, mais il est à peu près impossible de couper de petits morceaux de magnésium, lorsqu'il se présente ainsi.

Dans un essai suivant, nous avons employé du magnésium en rubans. De cette façon, la préparation se conduisait très facilement. Il était même inutile de faire un mélange au préalable du mercure et du magnésium.

Préparant deux séries d'amalgame à 3 ‰ de magnésium, nous avons mis 6 gr. de rubans de magnésium dans le fond du creuset, la quantité de mercure (1.950 gr.) était versée dessus, et le tout chauffé doucement. On éteint le feu avant dissolution complète, agite et le mélange s'homogénéise parfaitement. Le sodium à 2,5 % est ensuite ajouté comme à l'ordinaire.

Avec ce métal nous avons poursuivi deux séries d'essais : l'une à 1 ‰, l'autre à 3 ‰. Les résultats peuvent être considérés, comme identiques dans les deux cas, ainsi que l'indique le tableau. L'introduction du magnésium dans l'amalgame de sodium, en quelque quantité que ce soit, défavorise nettement la réduction des sucres, les rendements restant toujours voisins de 30 %.

CHAPITRE IX

L'AMALGAME DE CUIVRE

Le cuivre est l'un des métaux les plus anciennement connus ; il cristallise en cubes ou en ses formes dérivées. D'assez nombreuses combinaisons de ce métal et du mercure ont été réalisées.

La première en date est celle de Sage (93), en 1773, qui mentionne avoir obtenu un amalgame de la façon suivante : il triture au mortier un mélange des deux éléments, puis soumettant le tout à la chaleur d'un bain de sable dans une cornue de verre, il recueille des cristaux après quelques heures de chauffe.

Klauer (59) obtient un amalgame de cuivre par la méthode générale de double décomposition, en traitant une solution de sulfate de cuivre par l'amalgame de sodium.

Berzélius (11) le prépare en versant de l'azotate mercurieux sur du cuivre réduit, broyant le mélange avec trois fois son poids de mercure, puis chauffant le tout dans un creuset.

Becquerel ¹, après plusieurs années d'attente, a obtenu un amalgame de cuivre cristallisé sous forme de prismes droits rhomboïdaux en laissant en contact une feuille de cuivre sur du calomel en présence d'eau.

Guntz et de Greift ont préparé la combinaison, connue sous le nom d'amalgame des Postes, par électrolyse d'une solution de SO^4Cu avec cathode de mercure. Ces auteurs ont remarqué que la teneur en cuivre de leurs amalgames

1. *C. R. Ac. Sc.*, 1863, t. 56, p. 237.

variait suivant le mode de préparation employé. De la façon indiquée précédemment ils obtenaient un amalgame renfermant de 14 à 24 % de cuivre. S'ils soumettaient les deux métaux au chauffage et contact direct, le produit obtenu avait une teneur de 45 à 90 % de cuivre. Le premier amalgame chauffé progressivement jusqu'à 135°, puis refroidi, laisse un amalgame solide à 44 % de cuivre (45).

Les auteurs expliquent le fait par la présence à chaud d'une dissolution de cuivre dans le mercure. Cette combinaison se transforme peu à peu en une solution de la combinaison Hg — Cu dans le solvant.

Récemment, divers chimistes se sont aussi occupés de la variation de composition des amalgames de cuivre ; on peut avoir des produits dont la teneur en ce métal varie de 15 % à 50 % ; la dureté est naturellement fonction de cet élément.

L'amalgame de cuivre possède une qualité remarquable de plasticité, qui l'a fait employer comme mastic par les dentistes (79). Chauffé vers le point d'ébullition du mercure, il se gonfle et se recouvre de gouttelettes de mercure ; si, après l'avoir broyé dans un mortier, on laisse refroidir, il devient assez mou pour pouvoir être pétri entre les doigts. Au bout d'un certain temps, il durcit à nouveau en prenant une structure cristalline à grains fins, mais redevient plastique au chauffage.

Pour le préparer, on fait dissoudre une quantité déterminée de mercure dans l'acide sulfurique, et on triture le mélange pâteux de sulfate mercuroso-mercurique avec du cuivre en poudre fine et de l'eau à 60 ou 70°. L'amalgame est lavé, puis exprimé dans une peau pour en séparer le mercure libre ; il titre 30 % de cuivre.

On peut encore faire une pâte de 20 p. à 50 p. de Cu réduit dans l'acide sulfurique et ajouter 70 p. de mercure en agitant le tout ; après 12 heures, on obtient un amalgame susceptible d'un beau poli, capable de rayer l'or.

On a remplacé cet amalgame comme mastic dentaire par celui d'étain et de cadmium ou de cadmium seul.

AMALGAME TRIPLE DE CUIVRE

Pour la préparation du métal dont nous avons besoin, plusieurs procédés étaient à notre disposition :

- 1^o Réduire de l'oxyde de cuivre par un courant d'hydrogène ;
- 2^o Déplacer le cuivre de la solution d'un de ses sels (Hugo Schiff) ;
- 3^o Immerger une lame de zinc dans une solution chlorhydrique de sulfate de cuivre : le métal se dépose en poudre (Low) ;
- 4^o Maintenir à l'ébullition une dissolution de Cu O avec de la potasse ou de la soude (Stolba).

Pour nos travaux nous avons suivi les indications données par Hugo Schiff (95).

Dans 250 cmc. d'une solution de sulfate de cuivre, préparée 24 heures à l'avance, nous avons introduit quelques fragments de grenailles de zinc. En agitant, la liqueur se décolore peu à peu, et il se dépose au fond du ballon du cuivre en poudre rouge. Après une heure et demie, la solution est devenue incolore.

On filtre rapidement à la trompe sur plaque filtrante de porcelaine, lave à l'eau bouillie, puis à l'alcool à 80°.

La poudre de cuivre réduit, d'un beau rouge, est mise entre des doubles de papier filtre, bien séchée à la presse et conservée à l'abri de l'air. Il est préférable de préparer le cuivre réduit au fur et à mesure des besoins.

PRÉPARATION DE L'AMALGAME ET RÉDUCTION DU GALACTOSE.
— L'amalgame triple au cuivre se prépare suivant la méthode habituelle. Nous commençons par un amalgame à 1 ‰ de métal. La réduction de la solution sucrée se fait très normalement ; le dégagement de gaz est régulier et abondant, la séparation du mercure et du liquide est facile à effectuer.

Après élimination du sulfate de sodium, concentration et dosage, l'opération s'annonce très mauvaise ; nous avons réduit seulement 1 gr. 10 de sucre.

Une deuxième expérience nous donne un chiffre meilleur qui atteint deux grammes.

Ne prolongeant pas les essais avec ce pourcentage, nous essayons l'amalgame triple à 5 ‰. Ce dernier devient très dur, c'est une teneur limite pour l'emploi ; il reste bien pulvérisable cependant.

Les résultats ne sont pas meilleurs : nous obtenons des chiffres de 19 % comme rendement. Nous nous maintenons donc à ces essais, en ce qui concerne l'addition de cuivre. La conclusion est nettement défavorable.

RÉDUCTIONS DE GALACTOSE PAR L'AMALGAME TRIPLE : Hg-Na-Cu

	Na : 2,5 ‰ — Cu : 1 ‰		Na : 2,5 ‰ — Cu : 5 ‰	
	I	II	I	II
Galactose	10 g.	10 g.	10 g.	10 g.
SO ⁴ H ² au 1/5	205 cc.	210 cc.	268 cc.	270 cc.
Temps de réduction	2 h. 15	1 h. 50	2 h.	2 h.
<i>Dosage volumétrique :</i>				
Sucre restant	8,92 g.	7,90 g.	8,20 g.	8,07 g.
Rendement ‰	10,8	21	18	19,3

CHAPITRE X

AMALGAME DE CADMIUM

Historique. — Le cadmium a été remarqué pour la première fois en 1817, par Stromeyer, qui signala l'existence d'un corps nouveau dans certains échantillons d'oxyde de zinc (106). C'est Hermann, peu après, qui fit l'étude plus complète de ce corps (49).

C'est un métal blanc qui, par l'apparence, se rapproche de l'étain : il est très malléable et ductile ; malgré cette dernière propriété, il forme des alliages cassants avec l'or, le platine et le cuivre. Il entre dans la composition de nombreux alliages.

PRÉPARATION DE L'AMALGAME. — Le cadmium et le mercure s'unissent, dès la température ordinaire, avec dégagement de chaleur (Regnault).

Böttger prépare un amalgame de cadmium en traitant une solution concentrée de sulfate du métal par l'amalgame de sodium.

Croockwitt obtient le produit $\text{Cd}^2 \text{Hg}^5$ en maintenant un barreau de cadmium jusqu'à dissolution dans du mercure chauffé.

En saturant du mercure avec du cadmium, Stromeyer prépare une combinaison grenue à cristaux octaédriques durs et cassants. Schumann, par le même procédé, trouve un amalgame cristallisé en fines aiguilles (100).

Un certain nombre d'amalgames sont remarquables par leur cohésion et leur malléabilité ; ainsi d'après Wood, par-

ties égales de mercure et de cadmium fournissent un produit très plastique, cohérent et malléable.

Koenig signale un amalgame employé pour le plombage des dents avec 26 % de cadmium, qu'il obtenait en broyant du mercure avec un excès de cadmium.

AMALGAME TRIPLE DE CADMIUM

Le cadmium que nous avons employé pour nos amalgames se présentait sous la forme de cylindres très malléables, ressemblant beaucoup à l'étain. De même que pour ce dernier, nous le réduisions très facilement en poudre à la râpe, et c'est sous cette forme que nous le prenions pour nos essais.

La fabrication de l'amalgame triple, Na-Hg-Cd était très simple, tout à fait en accord avec la méthode générale, indiquée au début de notre travail. La déflagration à l'introduction du sodium est assez vive et accompagnée d'une lueur intense.

L'amalgame obtenu est dur, bien cristallisé en très fines aiguilles, ce qui rappelle celui précédemment mentionné par Schumann.

Les réductions du galactose se sont faites très régulièrement, sans difficultés, ni grand dégagement de chaleur. Nous avons commencé par l'emploi d'un amalgame à 1 % de cadmium, qui nous a donné des rendements extrêmement bas. La dulcite obtenue ne dépassait pas 19 à 23 % du galactose mis en œuvre. Elevant la proportion du métal à 3 %, les chiffres se sont montrés légèrement supérieurs aux expériences précédentes, nous donnant un résultat fixe de 25 % à chaque opération.

Avec l'amalgame à 5 %, la courbe a suivi son allure croissante, et nous avons obtenu dans cet essai un rendement de 29,5 %.

Les résultats obtenus avec l'addition d'une très petite quantité de cadmium dans l'amalgame de sodium ordinaire,

permettent d'affirmer que ce métal joue un rôle néfaste dans la réduction des sucres.

RÉDUCTIONS DE GALACTOSE PAR L'AMALGAME TRIPLE : Hg-Na-Cd.

	Na : 2,5 % Cd : 1 ‰		Na : 2,5 % Cd : 3 ‰		Na : 2,5 % Cd : 5 ‰
	I	II	I	II	I
Galactose	10 g.	10 g.	10 g.	10 g.	10 g.
SO ⁴ H ² au 1/5	254 cc.	235 cc.	245 cc.	245 cc.	230 cc.
Temps de réduction	2 h.	2 h.	1 h. 45	2 h.	2 h. 40
<i>Dosage volumétrique :</i>					
Sucre restant	8,07	7,62	7,50	7,50	7,06
Rendement %	19	23	25	25	29,5

CHAPITRE XI

L'AMALGAME D'ARGENT

Historique. — L'argent, à l'état naturel, se rencontre dans la nature sous le nom d'Argental, de formule Ag^2Hg^2 . Ses minerais sont très rares, cristallisent dans le système cubique en beaux cristaux dodécaédriques ; cette forme accompagne le cinabre à Almaden (64).

En 1841, l'Académie des Sciences reçut un mémoire de Domeyko, professeur de Chimie au Collège de Coquimbo au Chili, concernant la découverte et l'étude du gisement d'Arqueros, dont les minerais se trouvent principalement composés d'amalgame natif. Il racontait qu'un muletier cherchant du bois dans la montagne, trouva des blocs d'argent natif au fond d'un ravin. Dès que cette nouvelle fut répandue dans le pays, les mineurs se portèrent en foule sur les lieux, ramenant en peu de jours pour plus de 10.000 piastres de minerais riches en argent. L'auteur fait la description de ces minerais et principalement d'un amalgame natif différant par ses propriétés de celui connu depuis longtemps des minéralogistes : c'est l'Arquérite Ag^{12}Hg qui cristallise en octaèdres réguliers et en masses ayant les caractères de l'argent natif, mais plus tendre (35).

C'est au ^{xvi}e siècle que remontent les premiers essais sur l'amalgamation de l'argent, lorsque les Espagnols commencèrent l'extraction de l'argent des mines du Pérou (voir chapitre historique).

Le mercure dissout l'argent à froid et plus rapidement à chaud. On obtient des amalgames liquides, pâteux ou

solides, suivant la teneur en argent ; quand on exprime à la peau de chamois des amalgames riches en mercure, il reste des cristaux de Ag Hg.

Joule a préparé toute une série d'amalgames cristallisés composés de 1 à 50 atomes d'argent pour un de mercure.

Berthelot a montré que l'union des deux métaux dégage de très faibles quantités de chaleur, surtout lorsque l'on prend de l'argent cristallisé, presque complètement dépourvu d'affinité chimique pour le mercure (7).

PRÉPARATION DE L'AMALGAME. — L'amalgame peut se préparer par contact direct, ce qui est le mode le plus simple, puisque le mercure dissout très facilement l'argent : il suffit de triturer les deux métaux dans un mortier ; la dissémination est parfois difficile, en raison de l'état pâteux du mélange, puis aussi l'amalgame vient flotter en surface, ce qui nécessite des efforts pour répartir uniformément l'argent dans l'ensemble de la combinaison

On peut l'obtenir en traitant une solution de nitrate d'argent par le mercure ; celui-ci précipite le métal qui s'unit à lui, en formant les cristaux connus sous le nom d'arbre de Diane.

L'amalgame d'argent se forme aussi par double décomposition, par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution de nitrate d'argent. Il s'obtient encore par l'électrolyse des solutions de sels d'argent avec une cathode de mercure.

L'AMALGAME TRIPLE MERCURE-SODIUM-ARGENT

C'est sous la forme de fils qu'il est le plus facile de prendre ce métal pour le combiner au mercure. Nous nous sommes servis de fils de 1/10 mm. d'épaisseur, dont il est aisé de peser la quantité nécessaire à chaque expérience. L'argent est dissous dans 100 gr. de mercure environ, en chauffant légèrement, puis versé dans le creuset renfermant la quantité complémentaire de mercure. L'amalgame triple s'obtient

ensuite selon la méthode décrite, en introduisant le sodium dans le mélange avec les précautions ordinaires.

Nous avons de cette façon préparé trois séries d'amalgames titrant respectivement 0,5 ‰, 1 ‰ et 2 ‰ d'argent pour une teneur constante de 2,5 % de sodium. Les deux derniers étaient assez durs, bien cristallisés en aiguilles, d'aspect brillant, à reflets gris-bleu, assez difficilement pulvérisables. Celui à 0,5 ‰ était d'un emploi plus aisé.

Les réductions par l'un ou l'autre de ces amalgames se sont poursuivies normalement avec un dégagement de chaleur presque nul; le liquide moussait assez abondamment.

A la fin de chaque opération, l'argent était récupéré : surnageant le mercure, après la séparation des produits, il était facile de le recueillir par décantation.

Deux expériences ont été faites pour chaque série d'amalgame. Celles à 1 ‰ et 2 ‰ ont donné des résultats assez variables. Seul l'essai à 0,5 ‰ a montré plus de fixité dans le rendement. Chaque fois 24 % du galactose mis en œuvre ont été transformés en dulcite. Dans les deux cas précédents les chiffres oscillaient entre 20 et 30 %, c'est dire que l'argent joue un rôle néfaste dans l'hydrogénation de ce glucide par les amalgames.

RÉDUCTIONS DE GALACTOSE PAR L'AMALGAME TRIPLE : Hg-Na-Ag.

	Na : 2,5 % Ag : 0,5 ‰		Na : 2,5 % Ag : 1 ‰		Na : 2,5 % Ag : 2 ‰	
	I	II	I	II	I	II
Galactose	10 g.	10 g.	10 g.	10 g.	10 g.	10 g.
SO ⁴ H ² au 1/5	260 cc.	265 cc.	250 cc.	240 cc.	260 cc.	260 cc.
Temps de réduction.	2 h. 15	2 h. 15	2 h. 15	2 h. 20	2 h. 10	2 h.
<i>Dosage volumétr. :</i>						
Sucre restant.	7,60 g.	7,70 g.	6,49 g.	8,3 g.	9,02 g.	7,60 g.
Rendement %	24	23	35	17	19,8	24

CHAPITRE XII

L'AMALGAME DE FER

Historique. — Le fer, métal des plus usuels, peut s'allier à la plupart des autres métaux, mais il ne s'unit pas directement au mercure, il ne le fait que sous une influence étrangère.

De nombreux auteurs ont étudié la question, et le premier en date est Vogel, qui, dès 1790, obtint un résultat en broyant intimement une partie de tournure de fer, avec 2 p. d'alun, et ajoutant 1 p. 1/2 de mercure et un peu d'eau : L'alun se trouve éliminé par lavage, et le produit séché doucement est de l'amalgame de fer, dont le volume s'accroît peu de temps après sa préparation pour devenir double de ce qu'il était à sa formation.

Puis Klauer, (59) signalant combien il était difficile d'obtenir un amalgame de fer, conte comment il arriva à un heureux résultat : « J'ai préparé une solution de $\text{SO}^4 \text{Fe}$ pur, y ai secoué un amalgame frais de mercure et de sodium ; après quelques instants, il se séparait un amalgame sous forme d'une masse épaisse avec un liquide argentin au fond du récipient. La solution verte est devenue incolore et limpide avec des flocons d'hydrate ferrique. »

Une méthode tout à fait différente est indiquée par Böttger pour la préparation d'un amalgame de fer parfaitement pur, destiné à des appareils de physique. Il prend :

- 1 p. de fer finement divisé : la « limatura ferri » des officines,
- 2 p. de chlorure mercurique,
- 2 p. d'eau.

Le tout est broyé et travaillé au mortier de porcelaine et ne tarde pas à entrer en ébullition. Il ajoute alors une petite quantité de mercure métallique, et brassant le tout, il obtient finalement un amalgame de fer de bel aspect et très magnétique (13).

Cailletet (21), dans ses études sur l'amalgamation, recherche les conditions qui déterminent la combinaison de métaux, tel que le fer, résistant normalement à l'action du mercure. Il conclut qu'elle ne peut être provoquée par l'électricité seule, mais nécessite la présence d'hydrogène à l'état naissant, ne pouvant avoir lieu au contact d'un gaz.

Schönbein prépare un amalgame de fer en traitant une solution de chlorure ferreux par un amalgame de sodium à 1 0/0. Il en résulte un produit pâteux qui, agité avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci s'écoule limpide, laisse un amalgame de belle apparence (97).

Nicklès étudiant la pénétration des métaux par le mercure, put classer ceux-ci en deux groupes, suivant qu'ils se laissent, ou non, mouiller par lui. Mais du fait qu'un métal comme le fer rentre dans la 2^e catégorie, il ne s'ensuit pas qu'il soit incapable de s'allier au mercure. Seulement pour obtenir cette combinaison, il faut avoir recours, soit à la pile, soit à un métal plus électro-positif. C'est ainsi que pour amalgamer le fer, on n'a qu'à frotter la lame métallique avec une brosse en zinc ou en laiton, trempée dans de l'eau acidulée et ajouter une goutte de mercure (84).

Casamajor (23) donne une méthode simple de préparation de l'amalgame de fer par double décomposition. Il recouvre d'eau acidulée un mélange de fer pur et d'amalgame de sodium. Ce dernier se décompose et le mercure pénètre dans le fer. Par l'intermédiaire d'un autre métal, le zinc en l'occurrence, il obtient aussi une combinaison rapide : plaçant le mercure dans un récipient recouvert de SO^1H^2 ou HCl étendu, il dispose ensuite le fer pur et quelques morceaux de zinc. En quelques minutes le fer se trouve recouvert de mercure. La couche de ce dernier ne se trouve pas seulement en surface, mais pénètre

dans le métal, modifiant les qualités du fer, physiques ou chimiques.

Joule a obtenu une série d'amalgames de fer par l'électrolyse d'une solution de sulfate ferreux avec un élément Daniell, dont le pôle positif plongeait dans le mercure et le pôle négatif dans la solution citée. Selon l'intensité et la durée du courant, le produit est liquide, solide ou cristallin ; l'un dur et friable titrait 127 % de fer, un autre se présentant sous forme de cristaux blancs à éclat métallique ne renfermait plus que 14 % de fer (56).

Quel que soit le mode de préparation adopté, tous ces amalgames possèdent des propriétés magnétiques ; ils sont électro-négatifs par rapport au fer ; ils se décomposent au bout d'un certain temps avec séparation de fer pulvérulent ; agité au contact de l'air et de l'eau pure, ils fournissent de l'eau oxygénée.

AMALGAME TRIPLE MERCURE-SODIUM-FER

Pour obtenir cet amalgame triple, nous avons d'abord préparé un amalgame de fer suivant la méthode de Klauer, puis, dosant le métal dans ce produit, nous avons mélangé la quantité nécessaire à un amalgame de sodium de titre convenable.

Nous conformant aux indications données, nous sommes partis d'une solution concentrée de $\text{SO}^4 \text{Fe}$ préparée avec du sel recristallisé. Nous avons agité 200 cmc. de cette liqueur avec 200 gr. d'amalgame de sodium ; la solution se décolorait peu à peu, en même temps qu'il se séparait une masse pâteuse ; après deux heures environ de contact, la couleur verte était disparue, alors que des flocons jaunes d'hydrate ferrique parsemaient le liquide. Par décantation il nous a été facile de séparer l'amalgame formé. Celui-ci bien lavé et pressé entre des doubles de papier filtre, se présentait en une masse butyreuse et d'aspect brillant.

Pour doser le fer contenu, nous avons eu recours à la

méthode gravimétrique par transformation du fer en oxyde et pesée de ce dernier. Pour cela, opérant sur 2 à 3 gr. d'amalgame, éliminant le mercure par la chaleur, oxydant le fer par réaction nitrique et faisant les cendres, nous avons obtenu le résultat suivant pour les diverses préparations :

	1 ^{er} essai	2 ^e essai	3 ^e essai	4 ^e essai
Poids d'amalgame...	2,6915	3,318	1,779	2,672
Poids d'oxyde Fe ² O ³ .	0,053	0,08	0,050	0,107
Poids de fer calculé.	0,0371	0,056	0,035	0,0749
Fer %.....	$\frac{3,71}{2,691} = 1,38$	$\frac{5,6}{3,32} = 1,68$	$\frac{3,5}{1,78} = 1,96$	$\frac{7,49}{2,67} = 2,8 \%$

RÉDUCTIONS AVEC LES AMALGAMES TRIPLES. — Commencant un essai avec un amalgame à 1 ‰ de fer et 2,5 % de sodium, et utilisant le produit titrant 1,96 % nous avons pris

$$\frac{100}{1,95} = 51,20 \text{ gr. de ce dernier}$$

L'amalgame de sodium, soit 950 gr. étant fondu au creuset, nous introduisons dans la masse liquide l'amalgame de fer ; chauffant le tout à nouveau, et remuant pour homogénéiser le mélange, nous versons le produit encore fluide dans une cuvette de porcelaine. Après le refroidissement nous obtenons un amalgame bien cristallisé en petites aiguilles.

La réduction du galactose se fait facilement ; en une heure un quart, l'opération est terminée, sans échauffement du liquide qui mousse régulièrement. La séparation et la décantation s'opèrent normalement, le fer surnage sous forme d'une fine poudre noire. Le dosage du sucre réduit accuse un rendement moyen : nous avons obtenu 40 % de dulcite dans ce premier essai.

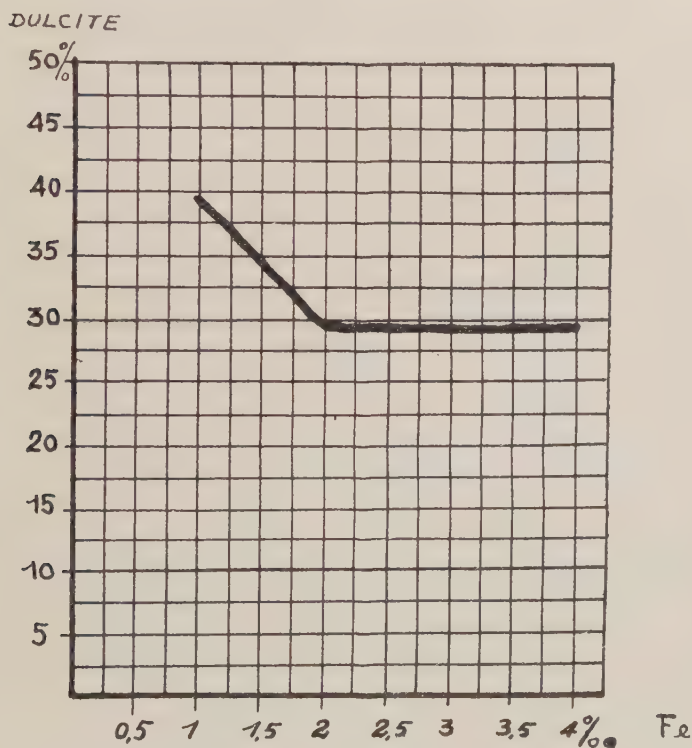
Dans une deuxième expérience nous employons un amalgame à 2 ‰ de fer et 2,5 % de sodium.

Pour cela, introduisant dans le creuset 900 gr. d'amalgame de sodium à 2,5 %, c'est-à-dire renfermant 22,5 gr. de sodium, nous y ajoutons :

2 gr. 50 de sodium

et $\frac{200}{1,96} = 102$ gr. d'amalgame de fer à 1,96 %.

La réduction dure deux heures avec fort dégagement d'hydrogène au début, puis la réaction se modère peu à peu. A la fin de l'opération, le titrage indique un rendement de 25 % seulement.



COURBE DE RENDEMENT.

Dans une troisième expérience nous élevons encore le pourcentage de fer, utilisant l'amalgame simple à 2,8 % et un amalgame de sodium à 4 %. Nous mettons en présence les quantités suivantes :

$$\text{Amalgame de fer } \frac{100 \times 4}{2,8} = 142 \text{ gr.}$$

$$\text{Amalgame de sodium } \frac{100 \times 25}{4} = 625 \text{ gr.}$$

$$\text{Mercure } 1.000 - (625 + 142) = 233 \text{ gr.}$$

Nous obtenons un produit dur, mais encore bien cristallisé, et qui se pulvérise sans difficulté.

La réduction dure deux heures et se poursuit normalement. Le rendement continue à décroître, ainsi qu'on peut le voir sur la courbe ci-contre, car il est cette fois de 27,6 seulement.

D'autres essais sont inutiles. Le tableau indique nettement l'influence du fer dans les réactions d'hydrogénation poursuivies.

RÉDUCTIONS DE GALACTOSE PAR L'AMALGAME TRIPLE : Hg-Na-Fe.

	Na : 2,5 % Fe : 1 ‰	Na : 2,5 % Fe : 2 ‰	Na : 2,5 % Fe : 4 ‰
Galactose	10 g.	10 g.	10 g.
SO ⁴ H ² au 1/5	205 cc.	160 cc.	215 cc.
Temps de réduction	1 h. 15	2 h.	2 h.
<i>Dosage volumétrique :</i>			
Sucre restant	6,10 g.	7,10 g.	7,24 g.
Rendement %	40	29	28

CHAPITRE XIII

L'AMALGAME DE NICKEL

Historique. — Le nickel, métal brillant, blanc d'argent, forme avec le mercure un amalgame que l'on obtient à l'aide d'un intermédiaire ; par contact direct ces deux métaux ne s'unissent pas.

Böttger (14) a, le premier, réalisé cette combinaison par double décomposition, en versant une solution saturée de chlorure de nickel sur un amalgame de sodium. Il a observé alors un violent dégagement d'hydrogène avec échauffement de la masse et formation d'hydrate vert pomme en telle quantité, que le liquide s'épaississait rapidement. Une partie du sodium décompose l'eau, dégage de l'hydrogène avec formation de Na OH qui précipite une certaine quantité d'oxyde de nickel ; l'autre partie donne à son tour du Na Cl et l'amalgame de nickel. Celui ci est formé, lorsque tout dégagement d'hydrogène cesse, et se présente alors sous forme d'une masse très fluide.

Damour (28) employant de même le chlorure de nickel décompose celui-ci par un amalgame de zinc : il met la solution concentrée dans un flacon bien bouché, la sursature avec de l'ammoniac, puis ajoute un morceau d'amalgame de zinc ; la liqueur bleu foncé se décolore progressivement : l'opération est terminée au bout de huit jours, si on a soin de remplacer le liquide décoloré par de nouvelles quantités de dissolution ammoniacale de chlorure de nickel jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé.

Il y a échange de métaux : le zinc remplace le nickel et

réciiproquement ; ce dernier en s'alliant au mercure, forme à sa surface des excroissances boursouflées.

L'amalgame obtenu, bien lavé et séché sur papier filtre, n'est pas entièrement dépourvu de zinc. Pour l'en débarrasser, il suffit de le pulvériser et de le soumettre à l'ébullition au contact de l'acide sulfurique étendu : le métal étranger se dissout peu à peu et passe en totalité dans le liquide.

Moissan (77) a obtenu l'amalgame de nickel par deux procédés :

- 1° en suivant la méthode Böttger, faisant réagir l'amalgame de sodium sur le chlorure de nickel ;
- 2° en décomposant par la pile le chlorure de nickel, en présence d'une électrode négative de mercure.

L'amalgame de nickel est attirable à l'aimant ; à froid, il se recouvre d'une couche d'oxyde de nickel, jusqu'à ce qu'il se fluidifie ; à chaud, dans les solutions étendues d'acide chlorhydrique ou sulfurique, il cède lentement du métal. D'après Schönbein, agité au contact de l'air avec de l'eau acidulée, il produit de l'eau oxygénée.

AMALGAME TRIPLE : MERCURE-SODIUM-NICKEL

Pour préparer l'amalgame triple, nous avons opéré, comme il a été dit pour le fer au chapitre précédent. Suivant la technique imaginée par Böttger, nous sommes parti d'une solution saturée de chlorure de nickel :

Dans un flacon en verre épais, introduisant 50 cmc. de ce liquide, puis 50 gr. d'amalgame de sodium à 4 0/0, et secouant ce mélange pendant une heure, nous avons pu faire les observations citées ci-dessus. Au bout de ce temps la solution étant entièrement décolorée, le produit extrait, lavé à l'eau distillée, séché entre les doubles de papier filtre, s'est présenté sous forme d'une masse pâteuse à aspect brillant, plus épaisse que lorsqu'il s'agissait du fer.

Avant de fabriquer des amalgames triples à titre déterminé, il nous a fallu procéder au dosage du nickel contenu.

Nous avons préparé deux amalgames simples, mercure, nickel, et dans chacun de ceux-ci avons dosé le métal par gravimétrie, suivant la méthode courante, en transformant le nickel en son oxyde. Les résultats de ces opérations sont consignés dans le tableau ci-dessous :

	1 ^{er} essai	2 ^e essai
Poids d'amalgame	0,965	1,752
Poids de Ni O	0,0405	0,073
Ni calculé	0,032	0,057
Ni %	3,30	3,27

La première réduction que nous avons tentée était avec un amalgame titrant 1 ‰ de nickel pour 2,5 ‰ de sodium.

En partant des amalgames suivants :

Ni	3,3 ‰
Na	4 ‰

les quantités à mettre en présence se trouvaient donc être :

$$\text{Amalgame de nickel } \frac{100}{3,30} = 30 \text{ gr.}$$

$$\text{Amalgame de sodium } \frac{1.000 \times 25}{40} = 625 \text{ gr.}$$

$$\text{Mercure } 1.000 - (625 + 30) = 345 \text{ gr.}$$

Introduisant successivement l'amalgame de sodium, puis celui de nickel, et chauffant ce mélange, nous y avons ajouté le mercure, en ayant soin de bien remuer la masse pour obtenir un produit homogène.

L'amalgame triple obtenu, coulé dans une cuvette en porcelaine, se présente sous un aspect brillant, en aiguilles, assez dur, et difficile à couper.

Nous avons traité 10 gr. de galactose avec le produit préparé. La réduction s'est faite régulièrement en deux heures de temps, en présence de phénolphtaléine. A la fin de l'opération, le dosage du sucre suivant la méthode G. Bertrand, effectué sur 1 cmc. de liquide concentré à 200 gr. après séparation du sulfate de sodium, nous a indiqué qu'il restait 6 gr. de galactose dans la solution. Le rendement avec l'amalgame de nickel à 1 ‰ est donc de 40 ‰.

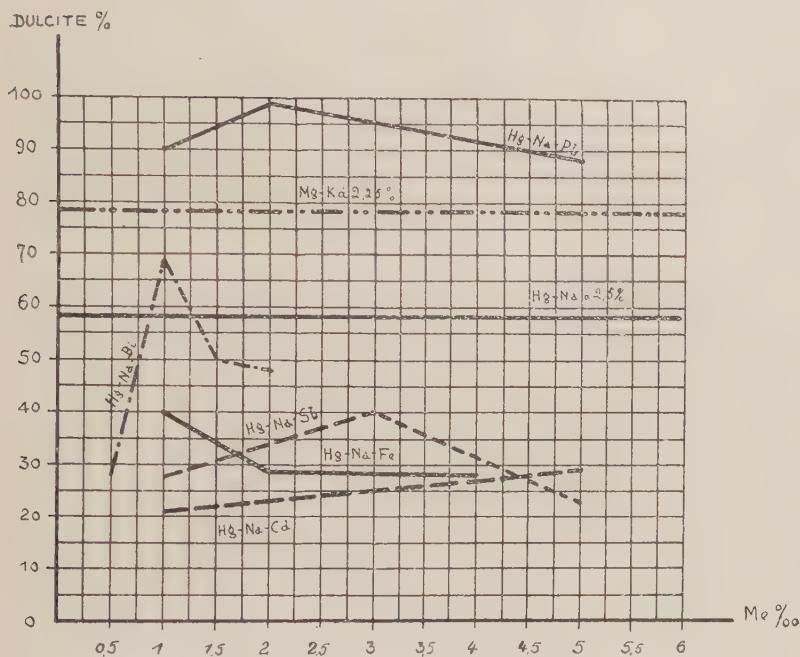
Afin d'examiner d'une façon plus étendue l'influence du nickel sur les réactions d'hydrogénation par les amalgames nous avons préparé un produit à 3 ‰ de métal suivant la méthode décrite précédemment. La réduction s'est effectuée en un temps légèrement plus long, mais sans difficulté spéciale.

Le titrage indique un rendement inférieur à l'essai précédent, puisque nous obtenons cette fois 3 gr. 56 de dulcité en partant de 10 gr. de galactose. Alors qu'une réduction comparable à l'aide de l'amalgame de sodium à 2,5 ‰ amène la formation de 5 gr. de dulcité, ces deux chiffres de 40 ‰ et 35 ‰ indiquent suffisamment quelle est l'influence du nickel dans ces expériences pour ne pas les prolonger au-delà de celles citées.

RÉDUCTIONS DE GALACTOSE PAR L'AMALGAME TRIPLE : Hg-Na-Ni.

	Na : 2,5 ‰ Ni : 1 ‰	Na : 2,5 ‰ Ni : 3 ‰
Galactose.....	10 g.	10 g.
SO ⁴ H ² au 1/5	230 cc.	230 cc.
Temps de réduction	2 h.	2 h. 30
<i>Dosage volumétrique :</i>		
Sucre restant	6 g.	6,44
Rendement ‰	40	36

CONCLUSIONS



**TABEAU COMPARATIF DE QUELQUES
RENDEMENTS.**

Les expériences que nous venons d'exposer nous permettent d'établir l'existence des faits suivants :

1° L'introduction en petites quantités d'un métal étranger dans l'amalgame de sodium entraîne d'importantes modifications dans les réactions d'hydrogénation.

2° Ce troisième élément, suivant sa nature, se trouve être éminemment favorable ou particulièrement néfaste aux opérations de réductions.

3° Pour un même métal, selon le pourcentage introduit, le pouvoir réducteur de l'amalgame varie; nous avons pu établir une courbe de rendement pour chaque élément étudié.

4° Sur 14 métaux considérés :

A. — PARMi LES COMBINAISONS BI-MÉTALLIQUES

L'amalgame de potassium à 2,25 % nous a conduit à des résultats fort intéressants de l'ordre de 80 %.

Le calcium, malgré les relations d'auteurs étrangers, n'a eu aucune action réductrice.

B. — PARMi LES COMBINAISONS TRI-MÉTALLIQUES

Une seule à l'aide du *plomb* nous a donné des résultats particulièrement remarquables. Alors que le rendement normal en dulcite par l'hydrogénation du galactose au moyen de l'amalgame de sodium est de 50 à 60 %, à l'aide de l'amalgame de 2,5 % de sodium et 2 ‰ de plomb, nous avons transformé régulièrement 90 % de notre produit.

La présence du *bismuth* dans la proportion de 1 ‰ améliore beaucoup les résultats : il y a réduction de 70 % du galactose mis en œuvre, alors que le même métal à des teneurs extrêmement voisines dans les deux sens : 0,5 ‰ et 1,5 ‰, fait tomber le rendement à 30 et 50 %.

Tous les autres métaux étudiés ont une influence néfaste sur l'hydrogénation des sucres au moyen de l'amalgame de sodium.

Favorables		Défavorables ¹			
Pb	Bi	45 %	Sb	30 %	
Bi à 2 ‰	Zn	43 %	Mg	27 %	
K	Sn	42 %	Cd	25 %	
	Ni	37 %	Ag	24 %	
	Fe	32 %	Cu	17 %	

1. Le rendement moyen obtenu dans l'ensemble de nos expériences se trouve inscrit en face de chaque métal.

A la lecture de ce tableau, il est difficile d'établir une relation de cause à effet entre le métal considéré et son rôle dans l'hydrogénation. Où trouvera-t-on le lien physique ou chimique qui explique le voisinage du Cadmium et de l'Argent ? Si le Zinc et l'Etain font bien partie d'un même groupe dûment établi, il n'existe guère de proche parenté entre les métaux qui terminent la liste, et pourquoi le plomb se classe-t-il aussi nettement en dehors de ses voisins normaux ?

Nous donnons ci-dessous quelques données numériques connues se rapportant aux métaux cités. Aucune d'elles ne semble pouvoir nous donner l'explication cherchée.

	P. A.	Densité	Valence	P. F.
Plomb	207	11	II-IV	326
Bismuth	210	9,8	III-V	269
Zinc	65	6,8	II	418
Etain	118	7,1	II-IV	231
Nickel	59	8	II	1.452
Fer	56	7	II	1.533
Antimoine	122	6,7	III-V	629
Magnésium	24	1,7	II	651
Cadmium	112	8,6	II	320
Argent	108	10,5	I	960
Cuivre	63,5	8,9	II	1.082

D'autre part, à la fin du siècle dernier, Humphreys (52) étudiant la diffusion des métaux dans le mercure put établir que celle-ci atteignait son maximum pour les éléments appartenant comme le mercure au 2^e groupe des tables de Mendelejeff. Soient les groupes suivants :

I.	Cu.	Ag.	Au.	
II.	Mg.	Zn.	Cd.	Hg.
III.	Al.	Tl.		
IV.	Sn.	Pb.		
V.	As.	Bi.		

Il montra que dans l'ordre de diffusibilité, on avait :

$$\text{Mg} > \text{Al} \quad \text{Cu} < \text{Zn} \quad \text{Ag} < \text{Cd}.$$

Suivant cette idée et dans l'espoir d'y trouver une explication, nous avons nous-même consulté la classification de Mendelejeff. Les séries ci-dessous sont celles qui nous intéressent plus particulièrement :

	Groupe I	Groupe II	Groupe III	Groupe IV	Groupe V
Série III.....	Na	Mg	Al		
Série V.....	Cu	Zn			As
Série VII.....	Ag	Cd		Sn	Sb
Série XI.....	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

Séries périodiques de Mendelejeff 1869 (Extrait)

L'une d'elles nous permet de faire une constatation curieuse : considérons la série XI, celle qui comporte le mercure, nous rencontrons à son voisinage les deux métaux intéressants de notre étude. Leurs poids atomiques sont en effet très voisins :

Faut-il trouver ici une solution au problème ? Nous ne pouvons encore y répondre, car si cette série nous permet un rapprochement, nous ne pouvons en dire autant des métaux précédents. Il serait nécessaire pour s'aventurer plus avant dans cet ordre d'idées, de tenter d'abord les expériences avec le Thallium, qui, suivant cette hypothèse, devrait donner des résultats surprenants, puis avec l'or qui laisserait augurer d'heureux rendements. L'avenir nous donnera peut-être la clef de l'énigme.

Si nous considérons les métaux eux-mêmes, ne devons-nous pas envisager la qualité de ceux-ci ? En métallurgie ne sait-on pas qu'un métal préparé à l'état pur renferme fréquemment une petite quantité d'un gaz absorbé lorsqu'il était chaud, et Dumas lui-même a montré qu'un lingot d'argent de 1 kgr. retient à la température ordinaire 57 cmc. d'oxygène. L'Aluminium solide contient souvent de l'hydrogène et des traces d'acide carbonique. Le Magnésium peut retenir jusqu'à 1 fois 1/2 son volume d'un gaz formé d'H et de Co.

Dans le cas qui nous préoccupe, nous ne pensons pas que cet inconvénient ait pu avoir une influence quelconque, les métaux étudiés l'ayant été sous forme de grande pureté, et les quantités employées étant très faibles.

Nous nous sommes demandé également si la formation d'hydrures, la possibilité d'absorption d'H par les métaux pouvaient jouer un rôle dans ces réactions d'hydrogénation. Jusqu'à présent cette hypothèse ne se trouve pas confirmée, c'est encore un point à éclaircir.

Quoi qu'il en soit, nous ne pouvons présentement donner d'explication précise, nous devons nous contenter du fait établi avec certitude, à savoir que les métaux entrant dans la composition des amalgames triples jouent un rôle très important, aussi bien par leur nature que par leur quantité, puisqu'il nous a été possible, au cours de nos *recherches sur la réduction du galactose*, d'obtenir des rendements de 90 % alors que jusqu'à présent on ne parvenait guère à dépasser 50 % du produit mis en œuvre.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. ANON. — Sur la préparation d'un ciment dentaire. *J. Ind. Eng. Chem.*, 1918, t. 10, p. 74.
2. ASCHAN. — Ueber die Hydrierung der Benzoëssäure. *Ber. d. chem. Ges.*, 1891, t. 2, p. 1864.
3. BAILLE et FERÉY. — Etude de l'amalgame d'Aluminium. *Ann. chim. et phys.*, 1896, 6^e sér., t. 17, p. 246.
4. BARESWILL. — Sur les anomalies apparentes de la distillation du mercure. *C. R. Ac. Sc.*, 1846, t. 22, p. 419.
5. BECQUEREL. — Sur la décomposition électro-chimique des substances insolubles. *C. R. Ac. Sc.*, 1863, t. 56, p. 237.
6. BERTHELOT. — Sur les combinaisons neutres des matières sucrées avec les acides. *C. R. Ac. Sc.*, 1855, t. 41, p. 452.
7. — Etude des combinaisons d'argent et de mercure. *Ann. chim. et phys.*, 1901, 7^e sér., t. 22, p. 317.
8. BERTRAND (Gabr.). — Le dosage des sucres réducteurs. *Bull. Soc. Chim.*, 1906, 3^e sér., t. 35, p. 1285.
9. — Hydrogénation de l'érythrulose. *C. R. Ac. Sc.*, 1900, t. 130, p. 1472.
10. BERZÉLIUS. — *Ann. Ph. von Gilbert*, 1809, t. 31, p. 137.
11. — *Traité de Chimie*, 1846, t. 2, p. 536.
12. BOETTGER. — Ueber die Darstellung eines sehr voluminösen Ammonium Amalgams. *J. für prakt. Chem.*, 1834, t. 3, p. 285.
13. — Ueber die Darstellung eines reinen Eisenamalgams. *J. für prakt. Chem.*, 1857, t. 70, p. 436.
14. — Nickel, Kobalt, und Mangan-Amalgam. *J. für prakt. Chem.*, 1837, t. 12, p. 350.
15. BOUCHARDAT. — Sur le sucre de lait. *Repertoire Ph.*, t. 8, p. 163 et 295.
16. — Sur la constitution du sucre de lait. *Ann. chim. et phys.*, 1872, 4^e sér., t. 27, p. 82.

17. — Recherches sur la dulcité. *Ann. chim. et phys.*, 1872, 4^e s., t. 27, p. 68 et 208.
18. BOUSSINGAULT. — Phénomènes chimiques de l'amalgamation américaine. *Ann. chim. et phys.*, 1832, 2^e sér., t. 51, p. 537.
19. BOUVEAULT et WAHL. — Réduction par l'amalgame d'Aluminium. *Bull. Soc. Chim.*, 1903, 3^e sér., t. 29, p. 518.
20. CAILLETET. — Dorure et argenture par l'amalgame de sodium. *C. R. Ac. Sc.*, 1867, t. 64, p. 857.
21. — De l'influence de l'hydrogène naissant sur l'amalgamation. *C. R. Ac. Sc.*, 1857, t. 44, p. 1250.
22. CAMBI. — Préparation de l'amalgame de magnésium. *Atti Ac. Lincei*, 1915, 24^e sér., t. 1, p. 734.
23. CASAMAJOR. — Amalgamation des Eisens. *Jahresberichte*, 1876, p. 281.
24. CHAUDET. — Art de l'essayeur.
25. CRAFTS. — Sur la purification du mercure. *Bull. Soc. Chim.*, 1888, 2^e sér., t. 49, p. 856.
26. CROOCKWITT. — *Ann. chem. pharm. Lieb.*, 1848, t. 68, p. 290.
27. DAMOUR. — Sur quelques amalgames. *Annales mines*, 1839, 3^e sér., t. 15, p. 46.
28. — Sur quelques amalgames. *Annales mines*, 1839, 3^e sér., t. 15, p. 42.
29. DANIELL. — Ueber gewisse Erscheinungen bei Einwirkung des Quecksilbers auf verschiedene Metalle. *Ann. Ph. Chem. Pogg.*, 1830, t. 20, p. 60.
30. DAVY. — Recherches électrochimiques sur la décomposition des terres. *Ann. chim.*, 1809, t. 70, p. 189.
31. — *Ann. Ph. von Gilbert*, 1809, t. 31, p. 137.
32. — *Ann. Chim.*, 1809, t. 70, p. 204.
33. — *Ann. Chim.*, 1809, t. 70, p. 198.
34. DITTE. — Leçons sur les métaux, t. I, p. 514.
35. DOMEYKO. — Sur les mines d'argent natif d'Arqueros. *C. R. Ac. Sc.*, 1841, t. 13, p. 870.
36. DUBRUNFAUT. — Note sur le sucre de lait. *C. R. Ac. Sc.*, 1856, t. 42, p. 230.
37. DUNOYER. — Appareil pour la distillation du mercure dans le vide. *Ann. chim. et phys.*, 1912, 8^e sér., t. 26, p. 419.
38. EICHLER. — *Jahresberichte*, 1856, p. 665.
39. EVANS et FETCH. — Magnesium amalgam as reducing agent. *J. An. Chem. Soc.*, 1904, t. 26, p. 1159.

40. FISHER. — Reduktion der Schleimsäure. *Ber. der Chem. Gesell.*, 1892, t. 25, p. 1260.
41. — Reduktion der Säuren der Zuckergruppe. *Ber. der Chem. Gesell.*, 1890, t. 23, p. 930.
42. FLECK et BASSETT. — Reduction with Magnesium amalgam. *J. Ann. Chem. Soc.*, 1895, t. 17, p. 789.
43. GAY-LUSSAC. — Recherches physico-chimiques, 1811, t. 1, p. 246.
44. GOMBERG et BACHMANN. — Reduction of benzophenone by Magnesium amalgam. *J. Ann. Chem. Soc.*, 1927, t. 49, t. 2666.
45. GUNTZ et DE GREIFT. — Sur l'amalgame de cuivre. *C. R. Ac. Sc.*, 1912, t. 154, p. 357.
46. HACKSPILL. — Appareil automatique pour la distillation du mercure dans le vide. *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 4^e sér., t. 39, p. 1281.
47. HAHN et THIELER. — Ueber Aluminium-Amalgam. *Ber. der Chem. Gesell.*, 1924, t. 57, p. 671.
48. HARE. — *J. für prakt. Chem.*, 1840, t. 19, p. 249.
49. HERMANN. — *Ann. phys. von Gilbert*, t. 56, p. 95 et 113.
50. HOEFER. — *Histoire*, 1850, t. 1, p. 332, t. II, p. 307.
51. HUERRE. — L'amalgame de Bismuth comme agent thérapeutique. *Soc. thérapeutique*, 1921, 14 décembre.
52. HUMPHREYS. — Solution and diffusion of certain metals in mercury. *Journ. of Chem. Soc.*, 1896, t. 69, p. 243.
53. HUNEFELD. — *Ann. chem. pharm. Lieb.*, t. 24, p. 241.
54. JACQUELAIN. — Mémoire sur la dulcine. *C. R. Ac. Sc.*, 1850, t. 31, p. 625.
55. JOULE. — *L'Institut*, 1850, 10 octobre 1849, p. 327.
56. — On some amalgams. *Journ. of Chem. Soc.*, 1863, 2^e sér., t. 1, p. 378.
57. KARSTEN. — De l'influence des chlorides de fer et de cuivre sur l'amalgamation. *J. Phys. et Chim.*, 1830, 2^e sér., t. 16, p. 773.
58. KETTEMBEIL. — Contributions à la connaissance des amalgames. *Bull. Soc. Chim.*, 1905, 3^e sér., t. 34, p. 26.
59. KLAUER. — Sur quelques amalgames. *Ann. Chem. pharm. Liebig.*, 1834, t. 10, p. 89.
60. KRAUT. — Sur les amalgames de potassium et de sodium. *Bull. Soc. Chim.*, 1871, 2^e sér., t. 16, p. 237.

61. — Sur les amalgames de potassium et de sodium. *Ann. der Chem. und Ph.*
62. KUBEL. — Krystallisierbarer mannitähnlicher Stoff aus Evonymus europaeus. *J. für prakt. Chem.*, 1862, t. 85, p. 372.
63. LADENBURG. — Synthèse des Piperidins. *Ber. der Chem. Ges.*, 1884, t. 17, p. 156.
64. LAPPARENT. — Sur les minerais d'argent. *Cours de Minéralogie*, 1891, p. 611.
65. LAURENT. — Sur un homologue du sucre de raisin. *C. R. Ac. Sc.*, 1850, t. 30, p. 41.
66. LE BON. — Note sur les amalgames et divers métaux. *C. R. Ac. Sc.*, 1900, t. 131, p. 506.
67. LINNEMANN. — Préparation du benzydrol. *Ann. Chem.*, t. 133, p. 6.
68. LIPPMANN. — Kleinere Mitteilungen. *Ber. der. chem. Ges.*, 1892, t. 25, p. 3216.
69. LOEWIG. — Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf eine Mischung von Sodäthyl. *J. für prakt. Chem.*, 1860, t. 79, p. 441.
70. MANNHEIM. — Quecksilbrantimonid. *Ar. der Pharm.*, 1900, t. 238, p. 169.
71. MARSCHALK. — Reduktionen mit metallischen Calcium und absoluten Alkohol. *Ber. der chem. Gesell.*, 1900, 2^e sér., t. 43, p. 1700.
72. MERZ. — Ueber Amalgame. *Ber. der. chem. Gesell.*, 1881, t. 14, p. 1438.
73. MILLON. — Distillation et purification du mercure. *Ann. Chim. et Phys.*, 1846, 3^e sér., t. 18, p. 335.
74. MOISSAN. — *Métaux*, t. V, p. 428.
75. — Fabrication de l'amalgame de calcium. *C. R. Ac. Sc.*, 1905, t. 140, p. 125.
76. — L'amalgame de calcium obtenu par voie directe. *C. R. Ac. Sc.*, 1898, t. 127, p. 584.
77. — Sur l'amalgame de nickel. *Ann. Chim. et Phys.*, 1880, 5^e sér., t. 21, p. 241.
78. MOISSAN-CHAVANNES. — Sur l'amalgame de calcium. *C. R. Ac. Sc.*, 1905, t. 140, p. 122.
79. MONITEUR SCIENTIFIQUE. — Sur la plasticité des amalgames de cuivre. 1877, 3, t. 7, p. 312.

80. MULHAUSER. — L'amalgame de sodium. *J. für prakt. Chem.*, 1864, t. 7, p. 720.
81. NEOGI-NANDI. — Reduction of nitrites and nitrates with magnesium amalgam. *J. of Chem. Soc.*, 1928, t. I, p. 1449.
82. NEUBERG. — Reduktionen in der Zuckerreihe mittels metallischen Calciums. *Bioch. Zeitschr.*, 1907, t. 3, p. 539.
83. NICKLES. — Faits nouveaux sur l'amalgamation. *J. Pharm. et Chim.*, 1866, 6^e sér., t. 4, p. 330.
84. — Perméabilité des métaux par le mercure. *J. Pharm. et Chem.*, 1853, 3^e sér., t. 23, p. 50.
85. PASTEUR. — Note sur le sucre de lait. *C. R. Ac. Sc.*, 1856, t. 42, p. 347.
86. PETTENKOFER. — Ueber Kupferamalgam. *Ann. der Chem. und Ph.*, 1849, t. 70, p. 344.
87. REGNAULT. — Obtention des amalgames par contact. *C. R. Ac. Sc.*, 1860, t. 51, p. 778.
88. — Sur la chaleur spécifique des alliages. *Ann. Phys. et Chim.*, 1841, 3^e sér., t. I, p. 137.
89. — Sur les amalgames métalliques et l'origine de leurs propriétés chimiques. *C. R. Ac. Sc.*, 1861, t. 52, p. 533.
90. SABATIER. — Synthèse de l'éthane par le nickel réduit. *C. R. Ac. Sc.*, 1897, t. 124, p. 1358.
91. — Hydrogénation de l'éthylène. *C. R. Ac. Sc.*, 1900, t. 131, p. 40.
92. — Hydrogénation du lactose. *C. R. Ac. Sc.*, 1920, t. 170, p. 47.
93. SAGE. — *Mémoires Chimie*, 1773, p. 69.
94. SCHEIBLER. — Ueber die Nichtidentität von Arabinose und Lactose. *Ber. der Chem. Gesell.*, 1884, t. 17, p. 1729.
95. SCHIFF, voir DORVAULT. — *L'Officine*, 1923, 16^e éd., p. 616.
96. SCHOENBEIN. — *J. Pharm. et Chem.*, t. 3, p. 471.
97. — Ueber einige Amalgame. *Jahresberichte*, 1861, p. 95.
98. SCHUMANN. — Untersuchung von Amalgamen. *Ann. Ph. und Chem. Wiedem.*, 1891, 2^e sér., t. 43, p. 102.
99. — Voir MOISSAN. — *Les Métaux*, t. 5, p. 475.
100. — *Ann. Ph. und Chem. Wiedem.*, 1891, 2^e sér., t. 43, p. 105.
101. SERULLAS. — Sur le sodium. *Ann. Chim. et Phys.*, 1829, 2^e sér., t. 40, p. 327.
102. — Sur les phénomènes électro-chimiques publiés par

- M. Davy. *Ann. Chim. et Phys.*, 1827, 2^e sér., t. 34, p. 195.
103. — Sur le cyanure de mercure. *Ann. Chim. et Phys.*, 1827, 2^e sér., t. 35, p. 337.
104. SOMEYA. — Ueber die reduzierendr Wirkung von Wismuth-amalgam. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1926, t. 152, p. 368.
105. SOXHLET. — Das Verhalten der Zuckerarten zu alkalischenn Kupfer- und Quecksilberlösungen. *O. für prakt. Chem.*, 1880, 2^e sér., t. 21, p. 229.
106. STROMEYER. — *Ann. Physik. von Gilbert*, t. 60, p. 193.
107. TAFEL. — Elektrolyt. Redukt. schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung. *Ber. der Chem. Gesell.*, 1900, t. 33, p. 2309.
108. TANNMANN. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1925, s. 143, t. 357, p. 6.
109. TISSIER. — Sur l'amalgamation et la dorure de l'aluminium. *C. R. Ac. Sc.*, 1859, t. 49, p. 54.
110. TROMSDORFF. — Sur les formes de crystallisation des amalgames de cuivre. *J. der Pharm.*, 1808, t. 17, p. 130.
111. VIOLETTE. — Sur la distillation du mercure par la vapeur d'eau surchauffée. *C. R. Ac. Sc.*, 1850, t. 31, p. 546.
112. VOGEL. — Sur l'amalgamation du fer. *Ann. Chim.*, 1790, t. 6, p. 39.
113. WISLICENIUS. — Amalgamiertes Aluminium mit Wasser als neutrales Reduktionsmittel. *Ber. der. Chem. Gesll.*, 1895, t. 2, p. 1323.
114. WURTZ. — Sur l'amalgame de Na, nouveau mode d'extraction de l'or et de l'argent. *Bull. Soc. Chim.*, 1866, 2^e sér., t. 6, p. 348.
115. — Sur la formation des amalgames. *Traité Chimie*, 1891, t. 2, p. 497.
116. — *Dictionn. Chimie*, 1868, t. 1, p. 701.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7

EXPOSÉ HISTORIQUE ET ÉTUDE CRITIQUE DES FAITS ANTÉRIEURS

I. — LES AMALGAMES.

CHAPITRE 1. — <i>L'amalgamation. Les premiers amalgames formés</i>	11
CHAPITRE 2. — <i>Le Mercure et sa purification</i>	21
CHAPITRE 3. — <i>Les amalgames de sodium et le potassium</i>	24

II. — LA RÉDUCTION PAR LES AMALGAMES.

CHAPITRE 1. — <i>De quelques réductions</i>	27
CHAPITRE 2. — <i>De quelques critiques</i>	29

RECHERCHES PERSONNELLES

I. — DE LA RÉDUCTION DU GALACTOSE.

CHAPITRE 1. — <i>Etude du galactose</i>	31
CHAPITRE 2. — <i>Sa préparation</i>	35
CHAPITRE 3. — <i>L'opération de réduction</i>	40
CHAPITRE 4. — <i>L'obtention de dulcite</i>	45

II. — RÉDUCTION PAR LES AMALGAMES BI-MÉTALLIQUES.

CHAPITRE 1. — <i>L'amalgame de sodium</i>	49
CHAPITRE 2. — <i>L'amalgame de potassium</i>	52

CHAPITRE 3. — <i>L'amalgame de calcium</i>	55
CHAPITRE 4. — <i>L'amalgame de magnésium</i>	59
CHAPITRE 5. — <i>L'amalgame d'aluminium</i>	63

III. — RÉDUCTION PAR LES AMALGAMES TRIMÉTALLIQUES.

CHAPITRE 1. — <i>Préparations générales de ces amalgames</i>	67
CHAPITRE 2. — <i>L'amalgame de plomb</i>	72
CHAPITRE 3. — <i>L'amalgame de zinc</i>	76
CHAPITRE 4. — <i>L'amalgame d'étain</i>	79
CHAPITRE 5. — <i>L'amalgame de bismuth</i>	81
CHAPITRE 6. — <i>L'amalgame d'aluminium</i>	86
CHAPITRE 7. — <i>L'amalgame d'antimoine</i>	88
CHAPITRE 8. — <i>L'amalgame de magnésium</i>	92
CHAPITRE 9. — <i>L'amalgame de cuivre</i>	95
CHAPITRE 10. — <i>L'amalgame de cadmium</i>	99
CHAPITRE 11. — <i>L'amalgame d'argent</i>	102
CHAPITRE 12. — <i>L'amalgame de fer</i>	105
CHAPITRE 13. — <i>L'amalgame de nickel</i>	111
CONCLUSIONS	115
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	120

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

La Stéréoisométrie éthylénique

Vu et approuvé :

Paris, le 14 juin 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

